

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE NITHOLLON

1^{re} THÈSE. — STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CANCRINITE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 juin 1953, devant la Commission d'Examen

MM. WYART	Président.
HOCART	} Examineurs.
LAVAL	

1955



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0027

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE NITHOLLON

1^{re} THÈSE. — STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CANCRINITE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 juin 1953, devant la Commission d'Examen

MM. WYART	<i>Président.</i>
HOCART	} <i>Examineurs.</i>
LAVAL	



STRUCTURE CRISTALLINE
DE LA CANCRINITE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	P. DRACH	T	Zoologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	KASTLER	T	Physique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie-physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	Max MORAND		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et Radio-activité.	THELLIER		Physique du globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT		Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER		Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radio-électricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN		Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL		Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAVARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du globe.	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	HOCART		Minéralogie.
			MACHEBŒUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
			MAY		Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire Ch. MONIER

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION .. .	1
I. — Généralités .. .	3
Constitution des cancrinites .. .	3
Propriétés optiques — Clivages .. .	6
II. — Résumé des travaux antérieurs .. .	7
Structure .. .	7
Détermination de la structure, par Shukusuké Kôzu et Katsutoshi TAKANÉ .. .	8
Critique de la structure .. .	11
III. — Description des méthodes employées dans la détermination des structures .. .	12
Caractéristiques de la maille élémentaire .. .	12
Mesure des intensités .. .	12
Synthèses de Fourier et de Patterson .. .	13
Moyens utilisés .. .	14
Discussion des résultats — Erreurs .. .	14
IV. — Étude de la cancrinite de Litchfield .. .	17
a) Paramètres — Motif cristallin — Groupe spatial de symétrie .. .	17
Composition chimique .. .	17
Dosage de l'eau .. .	18
Maille élémentaire et composition du motif cristallin .. .	20
Propriétés piézo-électriques .. .	20
Groupe spatial de symétrie .. .	22
b) Détermination de la structure de la cancrinite de Litchfield (Maine) .. .	23
Considérations générales .. .	23
a) Projection <i>xoy</i> .. .	24
b) Projection <i>yoz</i> .. .	27
Comparaison des facteurs de structure observés et calculés .. .	30
1° Zone <i>hko</i> .. .	30
2° Zone <i>okl</i> .. .	30
3° Plans <i>hkl</i> .. .	33
Etude de la cancrinite synthétique ou hydrocancrinite .. .	34
c) Discussion de la structure .. .	36
a) Charpente atomique .. .	37
b) Position des autres atomes .. .	39
c) Echange de bases .. .	40
d) Distances interatomiques .. .	41
e) Loi de la valence électrostatique .. .	43
V. — Résumé et conclusions .. .	45
BIBLIOGRAPHIE .. .	47

INTRODUCTION

Parmi les très nombreuses structures étudiées pendant ces dernières années figurent celles d'un grand nombre d'alumino-silicates hydratés, les zéolites et quelques feldspathoïdes, dont les propriétés physico-chimiques si curieuses ont, depuis longtemps, retenu l'attention des chercheurs.

Toutes ces structures sont composées de chaînes de tétraèdres (Si, Al) O₂ entourant des cavités où prennent place les cations et des molécules d'eau.

Elles donnent une explication satisfaisante des échanges de bases et de la mobilité exceptionnelle de l'eau d'où ces classes particulières de minéraux ont tiré toute leur importance.

Or, ces mêmes propriétés avaient été observées dans la cancrinite et les structures proposées apparaissaient, *a priori*, fort différentes.

Il était naturel d'appliquer la méthode si féconde de la détermination de la densité électronique au moyen des sommations de Fourier pour départager ces structures et de rechercher, dans la structure de la cancrinite, l'explication de ses propriétés physiques ou physico-chimiques en accord avec les théories généralement admises.

Les travaux de M. J. WYART sur la cancrinite synthétique, en me fournissant un élément de comparaison intéressant, me donnaient l'espoir de mener à bien cette étude.

Tel a été l'objet de mon travail.

On trouvera successivement :

- I. — Des généralités sur la composition des cancrinites et leurs propriétés physiques;
- II. — Les travaux antérieurs;
- III. — Un exposé des méthodes employées dans la détermination des structures cristallines;
- IV. — Une étude de la cancrinite de Litchfield, avec :
 - a) la détermination des paramètres, du motif cristallin, du groupe de symétrie;
 - b) une détermination complète de la structure confirmée par la cancrinite synthétique;
 - c) une discussion permettant de confronter les résultats obtenus avec ceux déjà connus sur les zéolites.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à exprimer à M. le Professeur WYART, qui m'a constamment suivi dans mes recherches et dont les conseils et les encouragements m'ont été si précieux, l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je demande à M. le Professeur HOCART, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail, et à M. le Professeur LAVAL, qui m'a toujours témoigné beaucoup d'intérêt et de sollicitude, de vouloir bien agréer l'expression de ma reconnaissance.

M. SABATIER, à maintes reprises, m'a aidé dans mes expériences; je le remercie particulièrement.

Mes remerciements vont également à MM. KURYLENKO et ROSE, dont les connaissances approfondies des rayons X m'ont été si utiles.

I. — GÉNÉRALITÉS

CONSTITUTION DES CANCRINITES

Les cancrinites sont des orthosilicates associés à la néphéline dans les roches éruptives. On les trouve dans de nombreux gisements dont les plus connus sont Monte Somma (Vésuve), Miask (Oural), Dôdô (Corée), Blue Mountain, Methuen, Ontario (E.W.W.), Litchfield (Maine), U.S.A.

On leur a attribué des formules chimiques nombreuses et très controversées.

Comparant des analyses de cancrinites de diverses origines, BERMAN (1937) et STEWART (1941) montrent qu'en prenant pour base une somme des atomes de silicium et d'aluminium $Si + Al = 12$, on obtient presque invariablement moins de vingt-quatre atomes d'oxygène (tabl. I).

Les diverses cancrinites peuvent ainsi se ramener à trois formules :



Les atomes d'oxygène dans la structure des silicates jouent un rôle important dans la détermination des dimensions et de la forme de la charpente. Il s'ensuit

TABLEAU I

Cancrinite : analyses (Börgstrom, 1930)

($Si + Al = 12$)

	Na	K	Ca	Al	Si	O	CO ₃	SO ₄	H ₂ O
Synthétique Friedel.	7,17	,50		6,02	5,98	23,79	1,05		2,30
Brevig jaune.....	6,77	,07	,55	5,40	6,60	23,99	1,29		2,96
Litchfield	6,38	,02	,93	5,90	6,10	23,69	1,51		2,16
Litchfield	6,66	,06	,97	6,06	5,94	23,98	1,32		2,99
Miask	5,86	,04	1,09	5,92	6,08	23,63	1,47		2,96
Brevig rose	6,23	,05	1,29	5,80	6,20	24,02	1,51		2,52
French River	5,10	,18	1,46	6,02	5,98	23,71	1,39		2,10
Colo	5,19	,11	1,61	6,14	5,86	23,59	1,61		2,68
Beaver Creek	6,31	,32	,79	6,08	5,92	23,73	,76	,61	2,91

que le nombre de ces atomes dans un silicate est plus constant que celui de tout autre élément.

Partant de ces considérations, PHOENIX et NUFFIELD (1949) ont recalculé quelques analyses sélectionnées parmi celles offrant un maximum de garantie et, se basant sur un nombre fixe de vingt-quatre atomes d'oxygène, ont obtenu les résultats du tableau II.

Dans toutes les analyses, sauf (3), la somme Si + Al est maintenant supérieure à 12.

Cela montre que dans la cancrinite, comme d'ailleurs dans les autres silicates, quelques Al se substituent aux cations Na, K, Ca.



Fig. 1

BERMAN constate que le rapport Al : Si est constant et égal à 1. Il note une tendance dans les cancrinites « normales », c'est-à-dire non « sulfatiques », à un accroissement de Ca correspondant à une décroissance Na + K. Cette tendance est aussi constatée, pour les cancrinites « sulfatiques » 4-8, par PHOENIX, indiquant la substitution isomorphe Ca, Na + K.

BERMAN observe aussi une tendance à l'accroissement de CO₃ avec Ca. Parallèlement, PHOENIX note un accroissement de SO₄ et de Na en même temps qu'une décroissance de CO₃.

On peut donc dire, en général, que les cancrinites naturelles, à forte teneur en Ca, sont carboniques, tandis que celles riches en Na sont sulfatiques.

Finalement, PHOENIX propose la formule :



qui est présumée renfermant le nombre maximum d'atomes.

TABLEAU II

Composition atomique rapportée à vingt-quatre atomes d'oxygène

Propriétés optiques

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Si	6,28	5,94	5,97	6,17	5,99	5,94	6,25	6,21
Al	5,94	6,21	5,96	6,23	6,16	6,21	6,01	6,06
Na	3,38	5,27	5,97	6,59	6,38	6,26	5,37	5,40
K	0,28	0,11	0,04	0,15	0,33	0,28	0,94	1,12
Ca	2,22	1,63	1,48	0,93	0,80	0,71	0,28	0,24
CO ₃	1,50	1,64	1,36	1,74	0,77	0,44	0,24	0,22
SO ₄	0,03	0,01	0,01	0,19	0,62	0,76	0,77	0,84
Cl	0,02	—	0,01	0,13	—	—	—	—
O	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
H ₂ O	3,78	2,71	1,54	2,63	2,51	1,31	4,50	4,17
(Si, Al)	12,00	12,00	11,93	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
(Na, K, Ca, Al) ..	6,10	7,16	7,49	8,07	7,66	7,40	6,85	7,03
(CO ₃ , SO ₄ , Cl) ...	1,55	1,65	1,38	2,06	1,39	1,20	1,01	1,06
ω	1,528	1,524	1,5238	1,515	1,509	1,502	1,492-1,493	
ε	1,503	1,501	1,5015	1,496	1,500	1,497		
$\omega - \varepsilon$	0,025	0,023	0,023	0,019	0,009	0,005	0,0007	

- | | |
|--|--|
| (1) Bancroft, Ont. | Analysée par V. B. MEEN, <i>Géol. Ser.</i> , 41 , 35-38 (1938). |
| (2) Iron Hill, Gunnison Co., Colorado | Analysée par LARSEN et W. F. FOSHAG, <i>Am. Minér.</i> 11 , 300-303 (1926). |
| (3) Dôdô (Corée) | Analysée par S. KÔZU, <i>J. Jap. Ass. Min. Pétr. Econ. Géol.</i> , 5 , 1-14 (1931) (Min. Abs., 5-48). |
| (4) Blue Mountain, Methuen, Ontario | Analysée par R. PHOENIX, <i>Am. Minér.</i> , 34 , 452-455 (1949). |
| (5) Beaver Creek, Colorado | Analysée par G. STEIGER, <i>Am. J. Sci.</i> , 42 , 332-334 (1916). |
| (6) Allt à Mhuillin, Loch Borolan, Assynt. Scotland .. | Analysée par F. H. STEWART, <i>Min. Mag.</i> , 26 , 1-8 (1941). |
| (7) Ilmen Mts, Ural | Analysée par MORACHEVSKY, <i>Mém. Soc. Rus. Min.</i> , 38 , 201-207 (1929) (Min. Abs., 4-379). |
| (8) Ilmen Mts, Ural | Analysée par MORACHEVSKY, <i>Mém. Soc. Rus. Min.</i> , 38 , 201-207 (1929) (Min. Abs. 4-379). |

En ce qui concerne la cancrinite synthétique, après les premiers essais de Ch. et G. FRIEDEL (1891), EITEL (1930) a reproduit une cancrinite sans eau. M. WYART (1949), en étudiant la cristallisation des mélanges $\text{Na}_x \text{K}_{1-x} \text{Al SiO}_4$, x variant de 1 à 0,5 en présence d'eau sous pression, 185 kg/cm² et à 360°, a obtenu des produits fournissant des spectres de rayons X très nets, caractéristiques de la cancrinite.

Les mêmes expériences, répétées à 415° pression 400 kg/cm² ont donné, pour des mélanges riches en soude, x variant de 1 à 0,9 ou avec excès de soude, la même cancrinite, toujours microcristalline, avec quelques beaux prismes. Son analyse avec $x = 1$ correspond à $\text{Na Al SiO}_4 \cdot 0,57 \text{ H}_2\text{O}$. Cette cancrinite sans calcium a été désignée, par M. WYART, sous le nom de « hydrocancrinite » (fig. 1).

PROPRIÉTÉS OPTIQUES — CLIVAGES

Quelques observations intéressantes ont été faites au sujet de la biréfringence.

Les cancrinites cristallisent dans le système hexagonal. ZAMBONINI et FERRARI (1930) constatent que le départ de l'eau à 375° de la cancrinite de Monte Somma ne modifie pas la biréfringence d'une façon appréciable et n'altère ni la transparence, ni les couleurs de polarisation.

STEWART note que les propriétés optiques des cancrinites, en général, sont affectées par les variations de composition : la biréfringence décroît quand la teneur en SO_4 croît, correspondant à une décroissance du Ca et du rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Na} + \text{K}}$ (tabl. II).

La cancrinite de Litchfield est un uniaxe négatif avec assez forte biréfringence :

$$n_{\omega} = 1,522, \quad n_{\varepsilon} = 1,499,$$

$$n_{\omega} - n_{\varepsilon} = 0,023 \text{ (MICHEL-LÉVY et LACROIX, 1888).}$$

On la trouve sous forme de masses jaune, jaune citron, laissant apercevoir des clivages très nets, brillants, suivant les faces (100) du prisme.

J'ai pu les détacher facilement, mais il m'a été impossible de cliver le minéral suivant la face (001) et je n'ai pas rencontré de clivage naturel suivant cette face.

II. — RÉSUMÉ DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les paramètres ont été déterminés par quelques auteurs pour des cancrinites d'origines diverses :

a	c	
12,73	5,10	Monte Somma (Vésuve) (ZAMBONINI et FERRARI, 1930).
12,60	5,18	Miask (Oural) (GOSSNER et MUSSGNUG, 1930).
12,72	5,18	Dôdô (Corée) (KÔZU et TAKANÉ, 1933).
12,60	5,12	Blue Mountain, Methuen (E. W. NUFFIELD, 1949).

Le groupe de symétrie de la cancrinite a été, pendant longtemps, controversé.

GOSSNER et MUSSGNUG (1930), examinant la cancrinite de Miask, la classent dans l'holoédrie du système hexagonal, groupe spatial :

$$D_{6h}^4 \text{ — } C\ 6/\text{mmc}.$$

KÔZU et TAKANÉ (1933) ont étudié la cancrinite de Dôdô.

L'étude des extinctions sur les diagrammes de cristal tournant et des symétries de Laüe autour des axes $[001]$ et $[100]$, complétée par l'examen des figures de corrosion, a établi que la cancrinite appartenait à la classe 6 (tétrartoédrie énantiomorphe du système hexagonal) et déterminé le groupe de symétrie $C_6^2 \text{ — } C\ 6_s$.

Notons que les différences d'intensité des taches $hk.l$, $kh.l$ ont seulement été observées sur les diagrammes de Laüe et n'ont porté que sur quelques taches, et si le phénomène était assez net suivant $[001]$, il l'était beaucoup moins suivant $[100]$.

Des observations plus complètes devaient donc être faites.

STRUCTURE

Une vue générale de la structure de la cancrinite a été donnée par L. PAULING (1930, *a*).

Une charpente de douze tétraèdres, obéissant aux éléments de symétrie du groupe $D_{6h}^4 \text{ — } C\ 6/\text{mmc}$, constitue le motif essentiel d'une maille de dimensions :

$$a = 12,60 \text{ \AA}, \quad c = 5,18 \text{ \AA}.$$

L'unité fondamentale est l'anneau de six tétraèdres $(\text{Si}, \text{Al})_6 \text{O}_{18}$ que l'on trouve dans la sodalite, le béryl, la trémolite et d'autres silicates. Les tétraèdres silicium, aluminium alternent, chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres.

Si de tels anneaux sont reliés par des sommets communs, comme l'indique la figure 2 représentant la projection sur (001), on obtient une structure hexagonale.

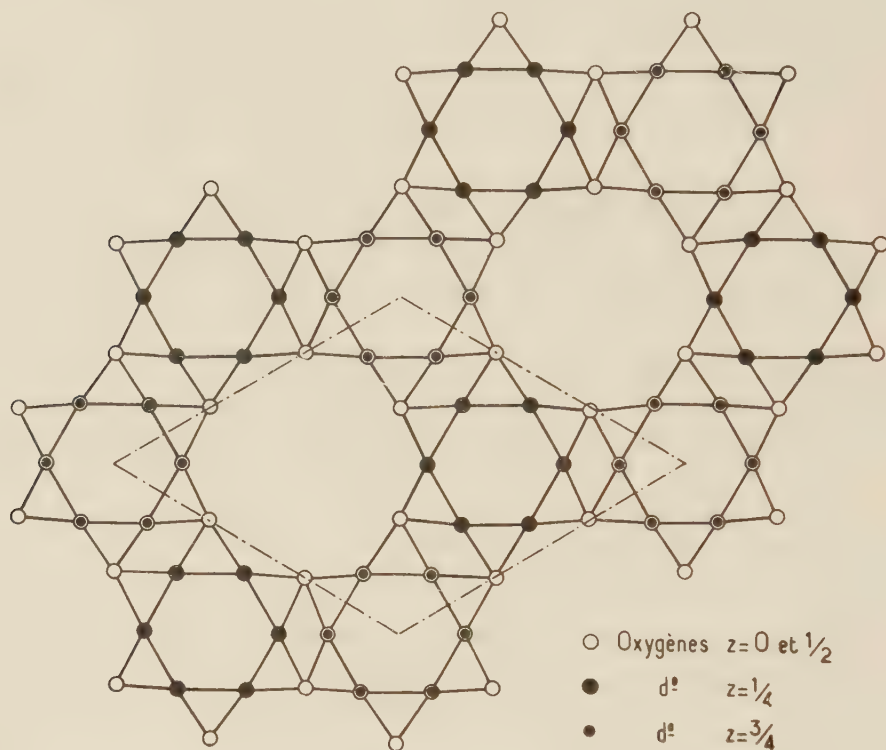


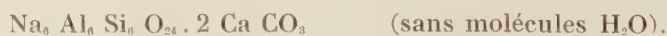
Fig. 2

Il y a des tunnels le long de l'axe $\vec{c}$ en forme de cylindres de 6 Å de diamètre (après avoir déduit 3 Å pour les ions oxygène de la charpente), dans lesquels les autres constituants peuvent être placés.

Détermination de la structure, par Shukusuké KÔZU et Katsutoshi TAKANÉ.

S. KÔZU et K. TAKANÉ ont publié, en 1933, une structure détaillée de la cancrinite faite par la méthode « trial and error » et donnant l'emplacement des atomes (à l'exception des molécules d'eau).

La formule chimique adoptée pour le motif cristallin est :



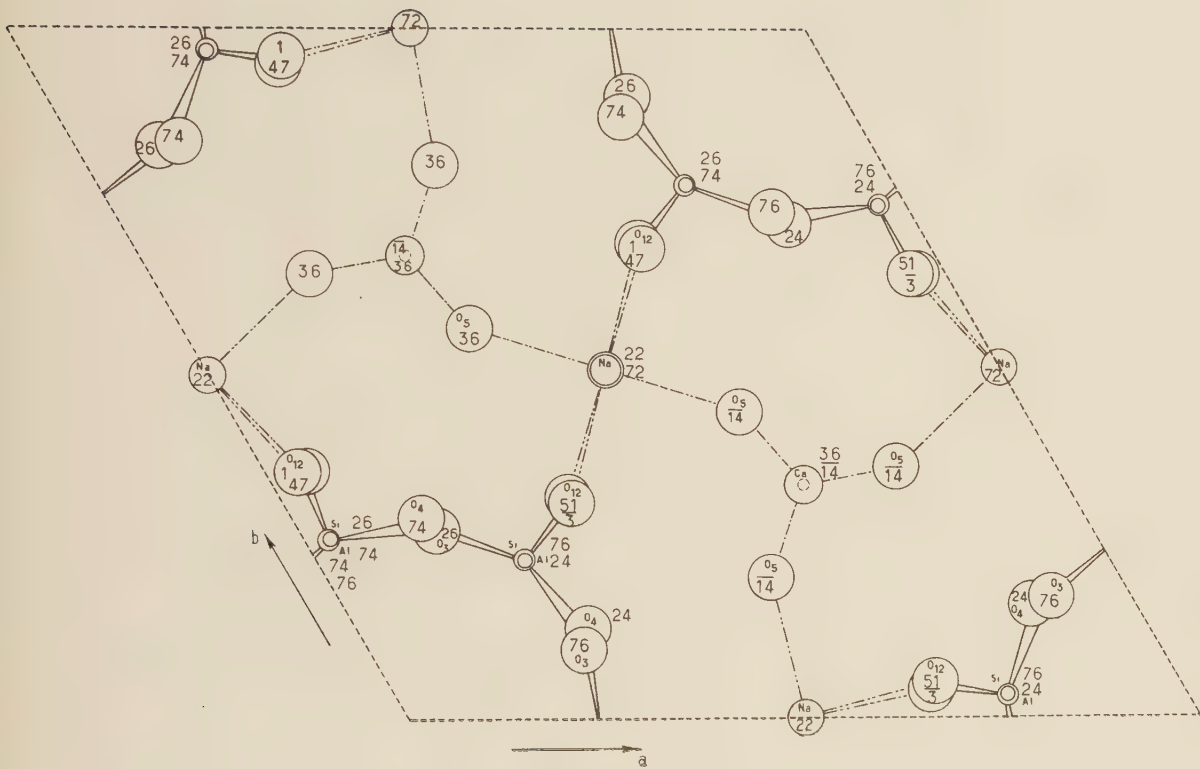


Fig. 3

TABLEAU
des coordonnées atomiques

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	OBSERVATIONS
Ca	,67	,33	— ,14	
C	,67	,33	,36	
Na	,50	,50	,22	
Si	,03	,26	,26	
Al	,26	,23	,24	
O _I	,05	,36	,01	O _I , O _{II} , O _{III} , O _{IV} désignent les atomes d'oxygène des tétraèdres et O _V ceux du groupement CO ₃ .
O _{II}	,36	,32	— ,03	
O _{III}	,17	,27	,26	
O _{IV}	— ,13	,16	,24	
O _V	,20	,64	,36	

TABLEAU
des distances (en Å) des voisins les plus proches

ATOMES	NOMBRE de VOISINS IDENTIQUES	DÉSIGNATION	DISTANCES	OBSERVATIONS
Si	1	O _I	1,63	Tétraèdre déformé.
	1	O _{II}	1,64	
	1	O _{III}	1,76	
	1	O _{IV}	1,82	
Na	2	O _I	2,44; 2,65	Octaèdre déformé.
	2	O _{II}	2,46	
	2	O _V	2,58; 2,94	
O _{II}	1	Si	1,64	
	1	Al	1,85	
	2	Na	2,46; 2,47	
	2	O _{III}	2,65; 2,67	
	2	O _V	2,75; 2,88	
		Groupe CO ₃ (plan)	C-O = 1,53 Å Ca-C = 2,59 Å	

Pour déterminer la structure, KÔZU et TAKANÉ s'inspirent des considérations suivantes (*fig. 3*) :

— le paramètre $c = 5,18 \text{ \AA}$ étant pratiquement le double de la distance $\text{O-O} = 2,6 \text{ \AA}$ des deux oxygènes d'une arête de tétraèdre $(\text{Si, Al})\text{O}_4$, on peut raisonnablement considérer que deux tétraèdres sont associés de façon que l'arête de l'un soit reliée à l'arête de l'autre par un oxygène commun, leur direction étant parallèle à l'axe $\vec{c}$.

On peut concevoir, pour satisfaire aux conditions de symétrie du groupe, un arrangement autour de l'axe sénaire de six tétraèdres formant le groupement $(\text{Si, Al})_6 \text{O}_{18}$ liés par des oxygènes communs, chaque maille comprenant deux de ces chaînes unies verticalement, comme il vient d'être indiqué ci-dessus.

Dans le plan (001) il y a une alternance des tétraèdres SiO_4 , AlO_4 .

Les dimensions de la maille, le rayon des ions et les règles de Pauling conduisent à placer les atomes de sodium entre les chaînes $(\text{Si, Al})_6 \text{O}_{18}$; ils sont entourés par six atomes d'oxygène placés aux sommets d'un octaèdre déformé.

Les groupements Ca CO_3 sont placés sur les axes ternaires; Ca , C sont l'un au-dessus de l'autre en position particulière.

Tous les autres atomes sont en position générale.

Dans les tableaux ci-contre figurent les coordonnées atomiques et les distances.

La comparaison des intensités calculées et observées, concluent les auteurs, faite pour les plans $h00$ et ool , est satisfaisante et la structure proposée peut être considérée comme la plus probable.

Les facteurs de structure adoptés pour Si , Al , O , Ca sont ceux de BRAGG et WEST (1929), de PAULING (1932) pour le carbone, et correspondent aux valeurs généralement en usage figurant dans les Tables internationales (1935).

Critique de la structure.

La structure proposée par KÔZU et TAKANÉ est, à première vue, surprenante car elle se traduit par une accumulation soit d'atomes électropositifs Si , Al sur une même verticale, soit d'atomes électronégatifs d'oxygènes.

D'autre part, certaines distances interatomiques paraissent anormalement faibles : Ca-C , par exemple, $= 2,59 \text{ \AA}$.

Et deux atomes de silicium et d'aluminium, situés sur une même verticale, ne sont distants que de $2,6 \text{ \AA}$.

Il apparaissait donc intéressant de faire une étude plus approfondie de cette structure en appliquant les méthodes de calculs de densité électronique au moyen des sommations de Fourier.

III. — DESCRIPTION DES MÉTHODES EMPLOYÉES DANS LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES

CARACTÉRISTIQUES DE LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués autour des axes principaux $\vec{c}$ et $\vec{a}$.

(Rayonnement utilisé : $\text{CuK}\alpha$.)

La précision des mesures est de l'ordre de 1 %.

Les extinctions systématiques pour la détermination du groupe spatial de symétrie ont été repérées sur les diagrammes de Weissenberg.

La mesure de la densité a été faite avec le pycnomètre et en prenant soin d'éliminer préalablement, sous la cloche à vide, toute bulle d'air occluse dans la cancrinite, soigneusement triée et réduite en poudre.

L'analyse chimique a permis de déterminer la formule de la cancrinite de Litchfield, que j'ai étudiée, et la masse du motif cristallin.

MESURE DES INTENSITÉS

La mesure des intensités a été faite visuellement, par comparaison des taches, avec une échelle d'intensité.

Cette échelle consiste en une dizaine de taches obtenues à partir d'une même réflexion hkl et dont les temps de pose varient linéairement. La première tache est à peine perceptible, la dernière, la plus forte, doit pouvoir être encore appréciée facilement, sans surexposition.

Toute correction de forme, délicate, préconisée par WELLS (1937), a été évitée en utilisant le même cristal pour les clichés de Weissenberg et l'échelle de comparaison.

Une gamme étendue des intensités des différentes réflexions a été réalisée en utilisant la méthode de ROBERTSON (1943) des films multiples.

Toutes les intensités ont été corrigées par les facteurs de polarisation et de Lorentz.

De plus, une correction supplémentaire de rotation (Cox et SHAW, 1930) a été effectuée sur tous les diagrammes d'équi-inclinaison de Weissenberg autres que les strates équatoriales.

La formule simplifiée de WARREN et FANKUCHEN (1941) combinant ces trois corrections a été utilisée.

En vue d'éviter les corrections d'absorption, j'ai utilisé des échantillons clivés de petites dimensions, un à trois dixièmes de millimètre suivant la direction d'allongement [100], quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, et fait la moyenne de mesures d'intensités sur plusieurs diagrammes.

SYNTHÈSES DE FOURIER ET DE PATTERSON

Ainsi que nous le verrons plus loin à l'occasion de l'étude de la structure, le motif cristallin de la cancrinite ne renferme aucun atome lourd et les ions principaux Si^{+4} , Al^{+3} , Na^{+} , O^{-2} ont sensiblement même facteur de structure atomique, les facteurs de diffusion atomique des silicium, aluminium décroissant, toutefois, moins rapidement que celui des oxygènes.

Dans ces conditions, les diagrammes de Patterson deviennent très difficilement exploitables.

Cependant, ces diagrammes ont pu être utilisés car, dans les structures déjà établies, on connaît certaines distances importantes :



Dans la projection suivant [001], reprenant les idées de PAULING (1930, *a*), on peut faire l'hypothèse que le vecteur Si-Al est parallèle au plan de projection, ce qui permet de déduire la position approchée de ces atomes.

La structure étant centro-symétrique dans cette direction, une synthèse de Fourier, calculée à partir des valeurs observées des facteurs de structure F_{hko} , affectés des signes donnés par la seule contribution des atomes Si, Al, nous donnera, en général, un résultat assez voisin de la réalité pour permettre la détermination de la position des autres atomes.

Il suffira alors d'appliquer la méthode des approximations successives en calculant les signes des F_{hko} , mais cette fois, à partir des coordonnées de tous les atomes, pour s'acheminer vers la synthèse finale où tous les signes seront corrects.

Remarquons, toutefois, que la considération d'un trop petit nombre d'atomes légers, ou même moyens, peut entraîner des signes erronés pour un assez grand nombre de F_{hko} se rapportant à des plans importants de faible indice et empêcher ainsi de distinguer l'arrangement véritable du motif cristallin.

Aussi, pour prévenir ces faits, sera-t-il indiqué quelquefois de hâter la détermination du signe exact du plus grand nombre de F_{hko} en introduisant, dès le début, la contribution d'atomes dont les positions peuvent être connues sans ambiguïté (cas du polyèdre des anions coordonnés autour d'un cation de petit rayon).

Nous verrons que dans la projection précitée l'entrée en ligne de compte des oxygènes conduisit à d'excellents résultats.

En cours de détermination d'une structure, il est utile de se rendre compte des progrès réalisés et, à la fin, de l'exactitude des résultats obtenus.

L'expression :

$$R = \frac{\sum \{ |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}| \}}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

est utilisée comme critère d'exactitude.

Les valeurs admises oscillent entre 0,10 et 0,30.

MOYENS UTILISÉS

Le calcul des facteurs de structure a été fait en s'aidant du prototype de l'appareil de M. ROSE, spécialement étudié pour la détermination des facteurs de structure F_{hkl} .

Au début, lorsqu'il s'agissait de vérifier les hypothèses déduites des diagrammes de Patterson et de trouver seulement une correspondance suffisante entre les valeurs des facteurs de structure observés et calculés, j'ai utilisé les graphiques des facteurs de structure préconisés par BRAGG et LIPSON (1936), « contoured graphs », des principaux plans que j'ai dessinés.

Leur emploi donnant des résultats très rapides et permettant de suivre, d'une façon directe et objective, l'influence du déplacement des atomes sur la valeur du facteur de structure, m'a rendu les plus grands services.

Les sommations ont été effectuées péniblement au début, à l'aide des bandelettes de BEEVERS et LIPSON (1936); dans la suite, l'utilisation des cartes perforées au Service mécanographique de l'Education nationale (RIMSKY, ELLER, ROSE et GUILHAUMOU, 1951) a rendu les calculs de densité électronique plus systématiques et permis une étude approfondie de la structure.

DISCUSSION DES RÉSULTATS — ERREURS

Si nous examinons la projection de Fourier *xoy* de la cancrinite naturelle, nous remarquons que certains pics Si, Al, Na ne sont pas complètement séparés des atomes d'oxygène et que les valeurs relatives de ces pics ont quelquefois des valeurs différentes de celles attendues (oxygènes comparés aux sodium); quelques pics sont légèrement distordus, ou même déplacés, par rapport à leur véritable position.

Les projections sont correctes dans leur ensemble, mais ces imperfections de détail peuvent nuire à la précision des mesures, particulièrement à la mesure exacte de la longueur des liaisons interatomiques prises chacune individuellement.

C'est, qu'en effet, les chiffres des densités électroniques en un point quelconque de la maille sont généralement affectés d'erreurs de deux types différents :

1° erreurs expérimentales des mesures d'intensité des diverses réflexions et, par conséquent, des F observés;

2° erreurs dues à la limitation de la série de Fourier avant que les coefficients soient suffisamment petits pour être négligeables.

Des erreurs de l'ordre de 20 % peuvent être faites d'une façon courante dans les mesures d'intensité.

Mais, ainsi que l'a fait remarquer ROBERTSON (1947) à la suite d'une étude sur un exemple précis, mais de portée générale, la convergence des séries de Fourier est d'une importance beaucoup plus grande qu'une extrême exactitude dans la mesure des intensités; le grand nombre de plans utilisés pallie l'imprécision de l'intensité affectée à chacun d'eux.

Des échantillons de formes extérieures différentes ont donné quelquefois des valeurs assez divergentes pour des réflexions d'ordre élevé et j'ai été ainsi amené à éliminer certaines de ces réflexions de valeur douteuse, mais qui auraient été utiles pour assurer une meilleure convergence de la série.

On ne pouvait songer à utiliser les diagrammes de poudre pour obtenir de meilleures mesures en raison de la complexité de ces diagrammes aux grands angles.

Suivant ROBERTSON, les erreurs dues au défaut de convergence de la série, dans le cas d'une structure polyatomique, atteignent un maximum de 0,02 Å sur les coordonnées, de 0,05 Å sur la longueur des liaisons interatomiques.

Ayant terminé la série à $\sin \theta_0 = 0,766$, c'est la précision que nous adopterons pour notre projection.

De plus, j'ai évité toute correction d'absorption par le choix de petits clivages.

Il n'en est pas moins vrai que ces deux sources d'erreurs ne sont pas sans concourir à l'imperfection de mes projections.

Enfin, lié à la convergence, le pouvoir de résolution de la série de Fourier limite la précision.

Le paramètre $a = 12,56$ Å est grand, $c = 5,09$ Å est même faible; on aura donc de grandes chances pour que les atomes ne se recouvrent pas et nous pourrions, moyennant quelques restrictions, faire des mesures directes sur la projection elle-même.

Effectivement, tous les atomes ont apparu distincts, à l'exception de deux atomes d'oxygène.

Etant donné la valeur de $\sin \theta_0$, la série de Fourier ne pouvait distinguer ces atomes situés sur la projection, à une distance très inférieure au pouvoir de résolution donné par la formule de BRAGG et WEST (1930) :

$$\frac{0,6 \lambda}{2 \sin \theta_0};$$

λ = longueur d'onde des rayons X employés;

θ_0 = limite supérieure de tous les angles de Bragg correspondant aux plans réticulaires utilisés;

soit, 0,60 Å en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$.

L'orientation des arêtes des tétraèdres $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ et des notions d'encombrement ont permis de séparer facilement les deux pics dont les positions, par conséquent, ne peuvent être qu'approchées.

La localisation des autres maxima a été soigneusement faite par la méthode préconisée par BOOTH (1948).

IV. — ÉTUDE DE LA CANCRINITE DE LITCHFIELD

a) Paramètres — Motif cristallin — Groupe spatial de symétrie

La cancrinite se présente rarement en cristaux prismatiques avec une basse pyramide terminale, ordinairement massive (DANA, 1932).

Les échantillons de cancrinite de Litchfield utilisés dans cette étude étaient de couleur jaune pâle, avec éclat vitreux, quelquefois gras; aucune face suffisamment développée permettant des mesures goniométriques précises, aussi bien le rapport $\frac{c}{a}$ a-t-il été déterminé uniquement par les rayons X.

COMPOSITION CHIMIQUE

	COMPOSITION CENTÉSIMALE		COMPOSITION ATOMIQUE rapportée à VINGT-QUATRE ATOMES D'OXYGÈNE
SiO ₂	35,80	Si.....	6,08
Al ₂ O ₃	29,80	Al	5,95
Na ₂ O	16,70	Na.....	5,48
K ₂ O.....	0,10	K.....	0,04
CaO.....	5,60	Ca.....	1,00
MnO.....	0,06	CO ₃	1,34
MgO.....	0,20	SO ₄	0,01
Fe ₂ O ₃	0,60	P.....	0,01
CO ₂	5,80	H ₂ O.....	2,50
SO ₃	0,15	O.....	24
H ₂ O _{comb}	4,40	Si + Al.....	12,03
H ₂ O _{100° C}	0,19		
P ₂ O ₅	0,09		
TiO ₂	Traces		
	99,49		

Si + Al demeure très voisin de 12, moitié du nombre total des atomes d'oxygène (1).

(1) Je remercie M. PATUREAU qui a bien voulu se charger de l'analyse chimique.

DOSAGE DE L'EAU

Il suffit de fixer son attention sur les diverses analyses chimiques de la cancrinite pour être frappé par la diversité des résultats obtenus dans le dosage de l'eau.

Cette détermination est sujette à des erreurs qui résultent, en grande partie, de sa nature si mobile.

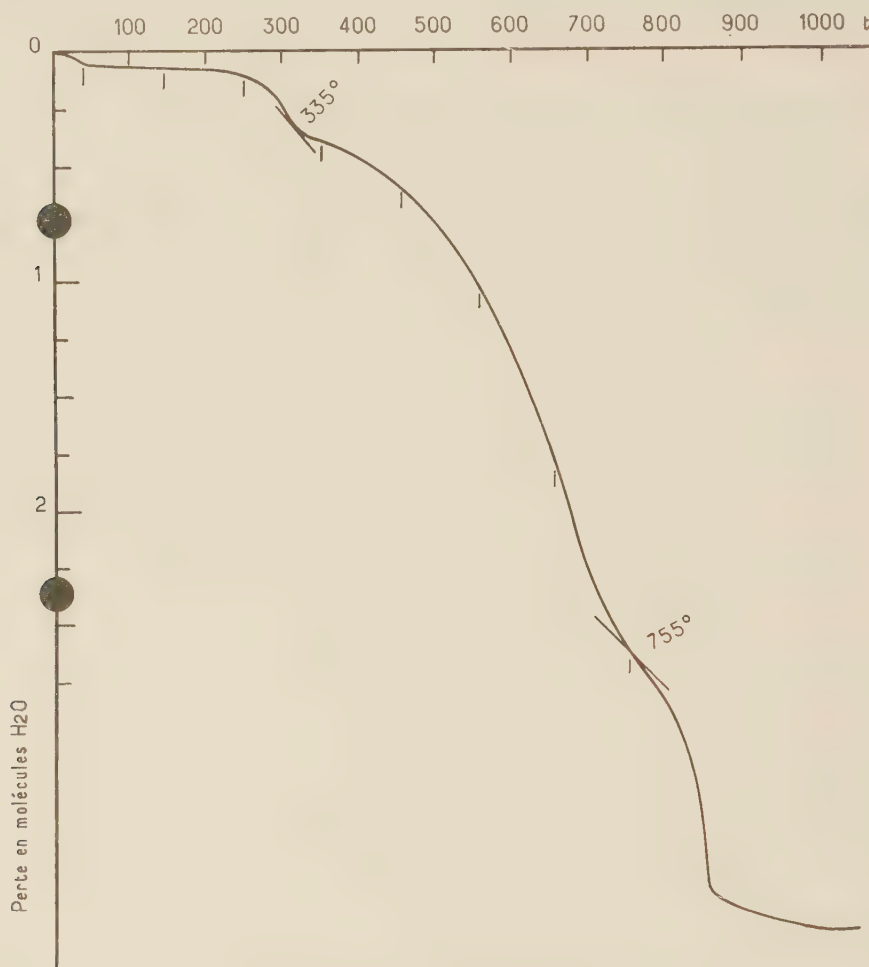


Fig. 4. — Courbe de déshydratation de la cancrinite

Il est, en effet, généralement admis que l'eau qui s'en va vers 105° est de l'eau hygroscopique et ne fait pas partie du motif cristallin.

On peut ainsi trouver des nombres trop petits.

Il était donc intéressant de comparer la perte d'eau indiquée par l'analyse avec les indications de la thermo-balance de Chevenard.

Le changement de poids de la cancrinite, soigneusement triée et réduite en poudre, fut relevé de 20° à $1\ 010^{\circ}$ au cours d'une première expérience.

L'élévation de température était de 100°/heure.

Les résultats sont illustrés par le diagramme d'enregistrement (*fig. 4*) et le tableau ci-après où sont indiqués, en fonction de la température, les pertes

TEMPÉRATURE	PERTE EN POIDS	PERTE EN MOLÉCULES H ₂ O
(degrés)		
335	0,58	0,33
355	0,68	0,39
465	1,02	0,58
560	1,79	1,03
655	3,1	1,79
755	4,51	2,60

de poids correspondant à 100 g de minéral et le nombre de molécules H₂O par maille élémentaire abandonné par la cancrinite.

On peut distinguer sur ce diagramme deux points anguleux, à 335° et 900°, et un point d'inflexion à 755°.

Ainsi qu'il a été observé dans l'analyse chimique, les éléments volatils du minéral sont essentiellement H₂O :

$$(+ \text{H}_2\text{O} = 4,40 \%) \quad (- \text{H}_2\text{O} = 0,19 \%), \quad \text{CO}_2 = 5,80 \%;$$

SO₃ est négligeable.

Le changement de poids de 20° à 335° représentant une perte de 0,58 % ou 0,33 molécule H₂O ne peut être dû uniquement à l'évaporation de l'eau hygroscopique, comme l'avaient proposé S. KÔZU, J. UEDA et S. TSURUMI (1933) opérant sur la cancrinite de Dôdô (Corée), car une deuxième expérience répétée avec la thermo-balance, dans les mêmes conditions d'intervalle de température et de vitesse de chauffe, mais en ayant eu soin, au préalable, de dessécher la cancrinite en la maintenant à la température de 110° dans une étuve, pendant une semaine, révéla le même point anguleux aux environs de 335°.

L'examen du diagramme montre qu'à 105°, pratiquement toute l'eau hygroscopique a été éliminée et qu'il reste une quantité très faible (0,2 de molécule H₂O) de constitution occupant une première position dans la maille, négligeable.

Le point d'inflexion à 755° correspond à la fin de l'élimination de l'eau en seconde position.

La quantité totale de l'eau de constitution éliminée a été trouvée égale à 4,51 %, soit 2,60 molécules H₂O. Ces résultats sont donc en accord avec l'analyse chimique.

La courbe tracée de façon uniforme de 755° au point anguleux, aux environs de 900°, correspond à l'élimination du CO₂, pratiquement terminée à cette

température et occupant une position unique dans la maille, résultats que nous verrons plus tard en accord avec la structure.

Ces expériences ont été réalisées avec 3,5 g environ de cancrinite de Litchfield.

MAILLE ÉLÉMENTAIRE ET COMPOSITION DU MOTIF CRISTALLIN

Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 12,56 \text{ \AA}, \quad c = 5,09 \text{ \AA}.$$

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les différents auteurs (cf. p. 7) et avec ceux de la cancrinite synthétique (voir p. 34).

Ils figurent parmi les plus courts.

Le rapport $\frac{c}{a} = 0,405$.

Ce résultat est identique ou voisin de ceux obtenus par des mesures goniométriques :

$$\frac{c}{a} = 0,4052 \quad \text{Laacher See (BRAUNS, 1915),}$$

$$\frac{c}{a} = 0,4088 \quad \text{Monte Somma (ZAMBONINI, 1915).}$$

Si nous nous reportons à la composition chimique (cf. 17), nous voyons que la charpente du motif cristallin de la cancrinite de Litchfield sera essentiellement constituée par le groupement d'atomes :



Et la formule :



rend bien compte des données de l'analyse chimique.

Masse du motif cristallin avec $Z = 1 : 1\,006 \text{ g}$.

Densité mesurée : 2,45.

Densité calculée : 2,40.

PROPRIÉTÉS PIÉZO-ÉLECTRIQUES

L'étude sur la piézo-électricité de la cancrinite a été faite avec l'appareil de Bergmann qui permet de déceler la piézo-électricité d'une poudre cristalline, même conductrice (*fig. 5*).

Le principe de la méthode consiste à soumettre le cristal à des pressions variables périodiques. L'effet piézo-électrique fait alors naître des charges électriques de même période qui peuvent être amplifiées.

La comparaison des effets piézo-électriques des cristaux peut se faire facilement en disposant à la sortie de l'amplificateur un appareil de mesure

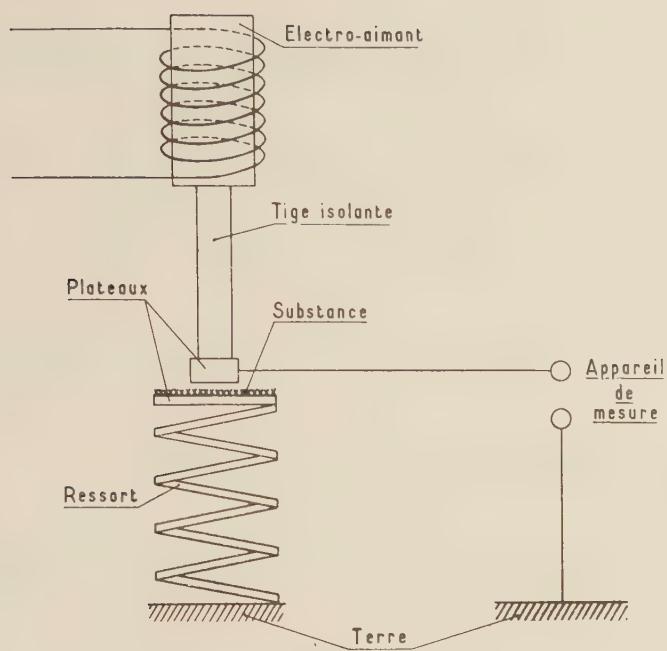


Fig. 5. — Schéma de l'appareil Bergmann

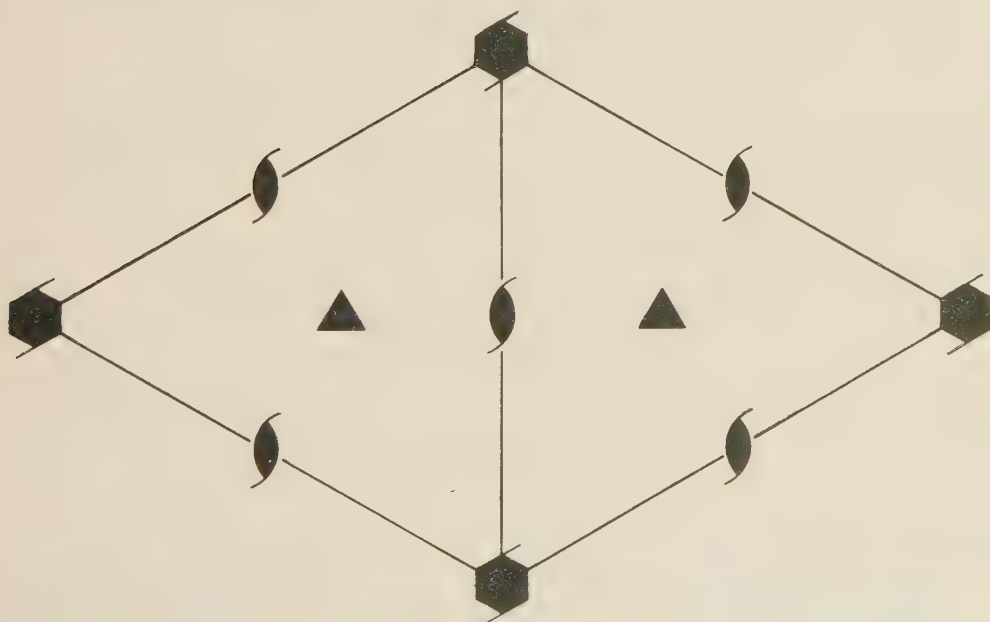


Fig. 6. — Éléments de symétrie du groupe spatial C_6^0 — $C 6_s$

fonctionnant sur courant alternatif (milliampèremètre ou voltmètre), ou en utilisant un oscillographe cathodique.

J'ai soumis à l'expérience des cancrinites d'origines diverses, cancrinites américaines de Litchfield (Maine), Bigwood township (Ontario), Beaver Creek, et russe de Miask (Oural). Je n'ai pu me procurer d'échantillons de la cancrinite de Dôdô (Corée).

Tous les essais ont montré que les cancrinites naturelles sont fortement piézo-électriques, confirmant ainsi l'hémiédrie constatée par Kôzu avec les figures de corrosion.

L'amplitude de l'oscillogramme cathodique est de l'ordre de 2,8 à 3 mV pour une fréquence des pressions de 500 c/s.

J'ai répété l'expérience avec un échantillon de cancrinite synthétique obtenu par M. J. WYART (1949) et ai constaté qu'elle était un peu moins fortement piézo-électrique.

GROUPE SPATIAL DE SYMÉTRIE

J'ai refait les diagrammes de Laüé autour des axes principaux [001] et [100]. Ainsi que l'avait observé Kôzu, la disposition des taches pouvait faire croire à l'holoédrie de la cancrinite, mais un examen attentif des intensités la faisait rejeter.

Les diagrammes de Weissenberg effectués autour des mêmes axes montrent l'existence d'un axe d'ordre 6, mais ne révèlent ni plan ou axe de symétrie passant par l'axe sénéaire.

Les différences d'intensité des taches hkl et khl sont parfaitement mises en évidence.

Citons, à titre d'exemple :

NOTATION	I OBSERVÉ	NOTATION	I OBSERVÉ
120	150	210	34
410	92	140	34
560	54	650	12
740	124	470	22

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont les suivantes :

ool : présent seulement pour $l = 2n$, ce qui conduit à choisir entre les groupes :

$$C_{6h}^2 — C 6_3/m, \quad C_6^0 — C 6_3, \quad D_6^0 — C 6_3 2.$$

La cancrinite n'ayant pas de centre de symétrie, le groupe C_{6h}^2 est éliminé.

Et la dissymétrie des diagrammes de Weissenberg assigne de façon non équivoque à la cancrinite le groupe spatial :

$$C_6^0 = C 6_3.$$

Les positions équivalentes et les éléments de symétrie sont donnés par le tableau ci-dessous :

POSITIONS ÉQUIVALENTES

$$2 : (a) \quad ooz; \quad o, o, \frac{1}{2} + z. \quad (b) \quad \begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 3 \end{smallmatrix} z; \quad \begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{smallmatrix} + z.$$

$$6 : (c) \quad xyz; \quad y, x - y, z; \quad y - x, x, z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \quad y, y - x, \frac{1}{2} + z; \quad x - y, x, \frac{1}{2} + z.$$

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE (fig. 6)

$$C_3 - 3 \text{ en } (a), (b).$$

$$6_3 \text{ en } (ooz)$$

$$C_1 - 1 \text{ en } (c).$$

$$\text{et } 2_1 \text{ en } \left(\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} z; \quad \frac{1}{2} oz; \quad o \frac{1}{2} z \right).$$

En supposant que les 6 Si, 6 Al, 6 Na du motif cristallin jouent des rôles équivalents dans la maille, c'est-à-dire sont les positions générales (c), les conditions de symétrie ci-dessus montrent qu'il suffit de placer 1 Si, 1 Al, 1 Na, 4 oxygènes O_1, O_2, O_3, O_4 .

C'est un problème à vingt et un paramètres.

Il faut, en outre, placer 1 Ca et un groupement CO_3 ; ils ne peuvent être qu'en position particulière, soit sur l'axe sénnaire, soit sur les axes ternaires.

Or, il n'existe sur ces axes que deux positions équivalentes.

Le placement des molécules H_2O posera le même problème, car il n'y a pas trois positions équivalentes dans la maille.

Il y aura donc lieu de prévoir une distribution statistique de ces atomes et molécules.

b) Détermination de la structure de la cancrinite de Litchfield (Maine)

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

La maille n'est pas centrée dans son ensemble mais la projection suivant $[001]$ présente à l'origine des coordonnées x, y , la trace d'un axe sénnaire hélicoïdal parallèle à $\vec{c}$, qui est donc centre de symétrie de la projection.

D'autre part, le paramètre $c = 5,09$ est le paramètre le plus court; une projection suivant cette direction a donc le maximum de chances d'éviter les superpositions.

a) **Projection xoy .**

J'ai mesuré les intensités de quatre-vingt-onze réflexions (hko), puis effectué une projection de Patterson qui a donné le diagramme de la *figure 7*.

Ensuite, j'ai voulu interpréter cette projection avec la solution des auteurs japonais.

Le calcium ne peut être placé qu'en position particulière : à l'origine ou sur les axes ternaires, les vecteurs Ca-Ca, qui apparaissent clairement sur la projection, montrent que cet atome est placé sur l'axe ternaire :

$$x = 2/3,$$

$$y = 1/3.$$

Les siliciums doivent être en position générale.

Une interprétation erronée des vecteurs Si-Si conduisit aux coordonnées approchées de ces atomes en

$$x = 0,05,$$

$$y = 0,25.$$

J'ai alors effectué une première sommation de Fourier en tenant compte, pour les signes des $|F_{hko}|$, de la seule contribution des atomes de silicium, aluminium et calcium.

Le motif semblait se dessiner nettement mais, contre toute attente, les atomes O_1 , O_2 de l'arête verticale des tétraèdres, parallèles à l'axe $\vec{c}$, étaient considérablement séparés, le sodium n'apparaissait pas au centre de la maille.

Des divergences très nettes avec la structure proposée par S. Kôzu et K. TAKANÉ apparaissaient ainsi.

Le calcul des facteurs de structure à partir des coordonnées de cette projection, leur comparaison avec les facteurs de structure observés fut décevant et me montra, après quelques essais infructueux, qu'il fallait abandonner définitivement cette solution.

Interprétant le diagramme de Patterson à la lumière de l'hypothèse de Pauling, le vecteur joignant les atomes de silicium et d'aluminium apparut sans ambiguïté, ce qui me donna immédiatement les coordonnées approximatives du silicium et de l'aluminium :

$$x_{Si} = 0,40, \quad x_{Al} = 0,42,$$

$$y_{Si} = 0,32, \quad y_{Al} = 0,08.$$

Et, avec eux, la disposition tétraédrique des atomes d'oxygène permit de déduire leurs coordonnées approchées.

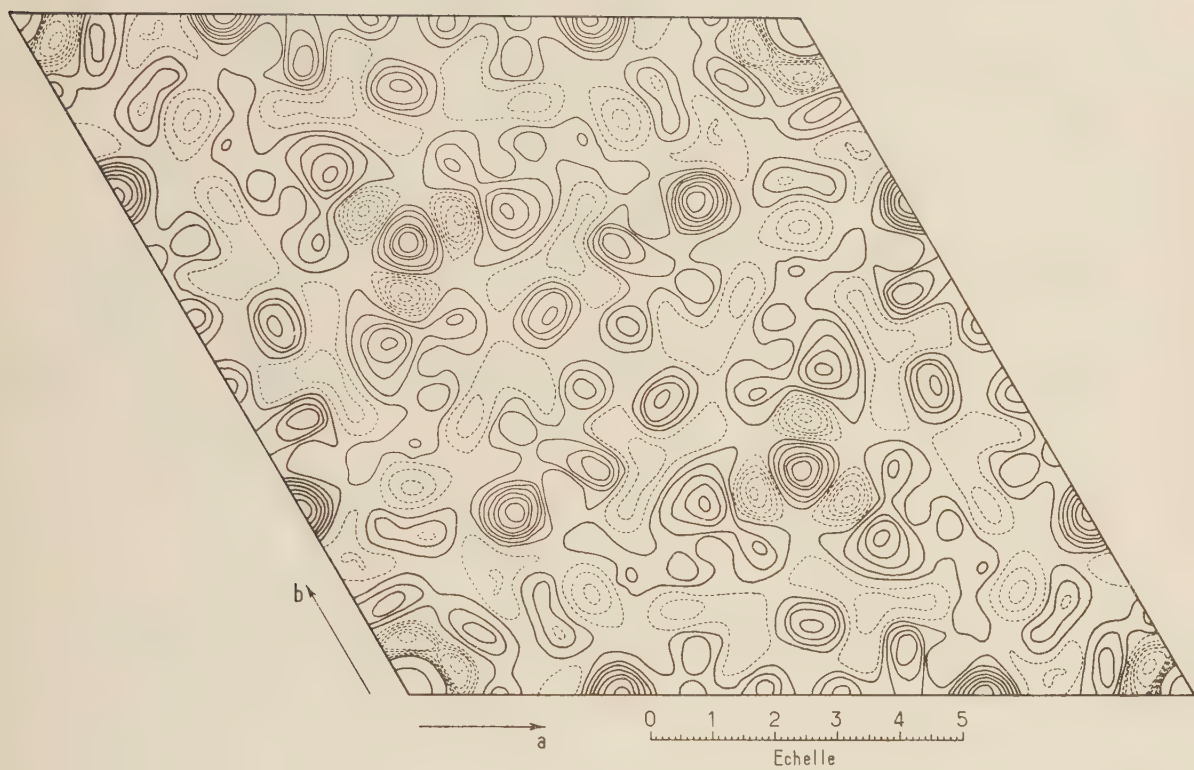


Fig. 7

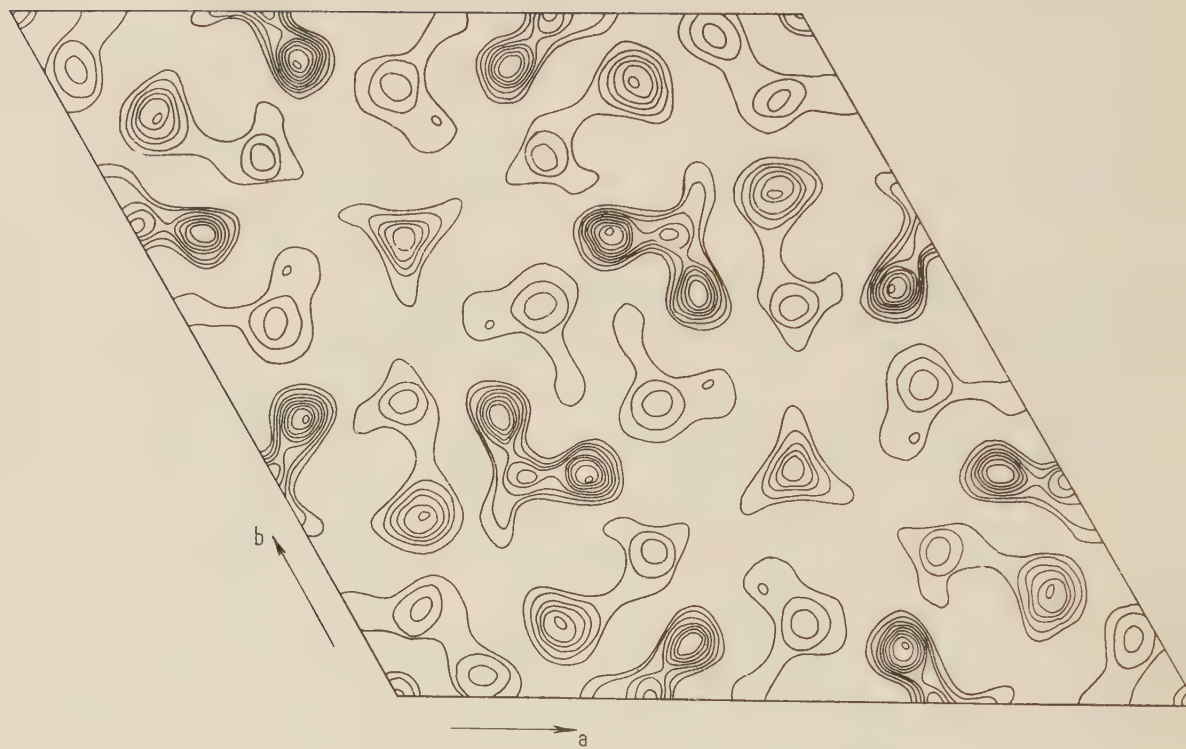


Fig. 8

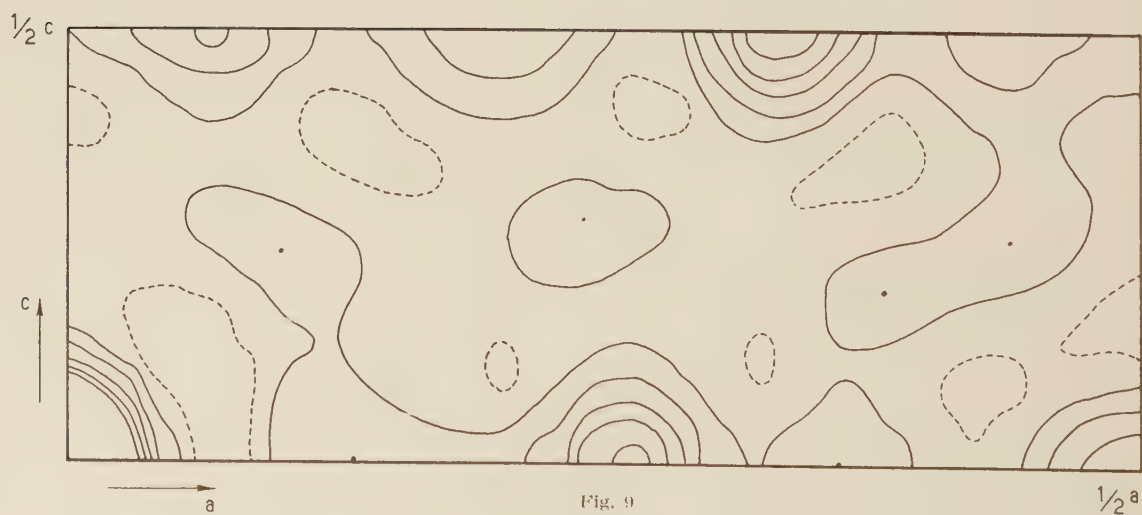


Fig. 9

J'ai alors calculé le signe de la contribution des atomes de silicium, aluminium et des oxygènes qui les entourent, autrement dit de la charpente tétraédrique constituant la partie principale du motif cristallin pour chaque réflexion hko , affecté de ces signes les $|F_{hko}|$ observés et effectué, comme précédemment, une première synthèse de Fourier.

Il est à remarquer qu'en raison du nombre très élevé des atomes d'oxygène, la seule contribution des atomes de silicium et d'aluminium aurait conduit à un trop grand nombre de signes erronés.

La molécule est apparue très nettement, anneaux de tétraèdres, calcium sur les axes ternaires, groupe CO_3 centré sur l'origine.

Des considérations de coordination et d'encombrement m'amenèrent à choisir entre deux positions pour le sodium :

— soit sur la verticale de l'oxygène O_3 ;

— soit dans la grande cavité, entre les anneaux et le groupement CO_3 .

Ayant ajouté à la contribution des tétraèdres, celle des atomes de sodium, la comparaison des $|F_{hko}|$ calculés et observés me conduisit à adopter la deuxième hypothèse et à une deuxième projection de Fourier.

Une troisième sommation de Fourier, faite, cette fois, en tenant compte de la contribution de tous les atomes, me donna une projection où les molécules H_2O apparurent.

La rectification des signes après introduction de la contribution des molécules d'eau n'ayant porté que sur deux réflexions très faibles, j'ai considéré cette dernière projection comme définitive (fig. 8).

Il est à remarquer que c'est la seule contribution des chaînes de tétraèdres, sans aucune hypothèse préalable, qui a suffi à placer le calcium et le sodium ainsi que l'anion complexe CO_3 .

b) Projection yoz .

Pour préciser la structure dans l'espace, j'ai effectué d'abord une projection yoz ; je me suis ensuite aidé de la comparaison des facteurs de structure $|F_{ool}|$ observés et calculés.

1. — Une projection de Patterson sur le plan yoz (fig. 9) a confirmé la position du calcium de la première projection (pics à $y = 1/3$, $y = 2/3$ au niveau $z = 1/2$) et permis, au moins approximativement, de connaître la coordonnée z d'un certain nombre d'atomes d'oxygène.

Les pics intéressants sont placés au niveau $1/4$. Il existe un grand nombre de pics aux niveaux 0 et $1/2$ correspondant à des vecteurs entre atomes placés, soit au même niveau, soit à des niveaux différant de $1/2$; ces vecteurs, imposés par la symétrie du groupe, n'apportent que peu d'enseignements.

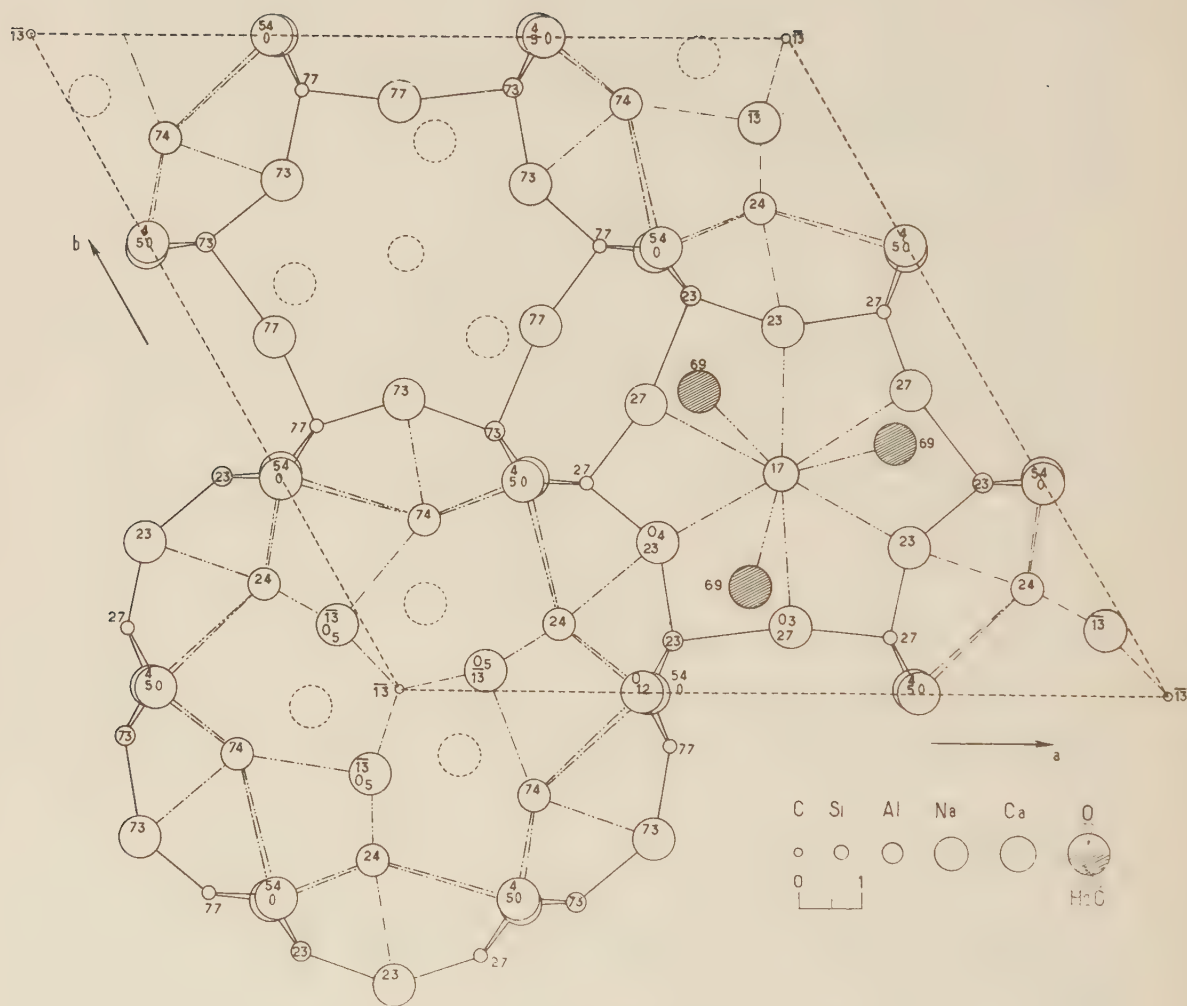


Fig. 10. — Structure vue dans la direction $[001]$; cotes en 1/100 de c

2. — Pour la détermination des coordonnées z de chaque atome, il aurait pu paraître normal de faire une projection de Fourier *yo*_z.

Mais cette projection ne présente pas de centre de symétrie et nous sommes obligés de calculer la phase pour chaque tache.

La structure comporte dix atomes cristallographiquement différents; j'étais dans l'alternative, soit de calculer, en plus des facteurs de structure, les phases de ces dix atomes pour une cinquantaine de plans, ce qui eût nécessité un travail considérable et hors de proportion avec le résultat attendu puisque je connaissais les positions approximatives des atomes principaux silicium-aluminium, le paramètre $c = 5,09$ étant très court, et même d'une partie des atomes d'oxygène, soit de faire une projection avec la contribution des seuls atomes de silicium et d'aluminium, ce qui m'eût donné des phases erronées.

Aussi, ai-je renoncé à faire cette projection avec les séries de Fourier.

Le calcul des facteurs de structure des taches *ool*, malheureusement peu nombreuses, m'a permis d'ajuster en hauteur les atomes principaux.

J'ai alors déterminé graphiquement, au moyen d'épures, le paramètre z de chaque atome, en choisissant une position pour chacun d'eux qui satisfasse à la fois aux projections précédentes et qui tienne naturellement compte des distances interatomiques connues.

J'ai ensuite vérifié la validité des résultats obtenus par la comparaison des $|F_{okl}|$ calculés et observés.

Après deux essais, la concordance étant satisfaisante dans l'ensemble, les paramètres z ont été considérés comme définitifs.

TABLEAU
des coordonnées atomiques

	x	y	z	OBSERVATIONS
Si	0,681	0,082	0,27	O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄ désignent les atomes d'oxygène des tétraèdres et O ₅ ceux du groupement CO ₃ .
Al	0,398	0,077	0,23	
O ₁	0,32	0,00	0,54	
O ₂	0,325	0,995	0,00	
O ₃	0,56	0,10	0,27	
O ₄	0,447	0,222	0,23	
O ₅	0,13	0,03	0,13	
Na	0,253	0,095	0,24	
Ca	0,67	0,33	0,17	
C	0,00	0,00	— 0,13	
H ₂ O	0,54	0,16	0,69	

On trouvera un schéma de la structure vue dans la direction $[001]$ à la figure 10. Cotes en 1/100 de c .

COMPARAISON DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS ET CALCULÉS

Les atomes de calcium, carbone, oxygènes de l'ion CO_3 , les molécules H_2O occupant la moitié des positions imposées par le groupe de symétrie, leur contribution a été calculée en prenant la moitié de la valeur du facteur de structure atomique correspondant.

Pour tous les autres atomes, le facteur de structure atomique est celui donné par les Tables internationales.

La comparaison des F_{hkl} calculés avec les paramètres figurant dans le tableau des coordonnées atomiques ci-dessus avec les F_{hkl} observés dans les différentes zones, montre quelques différences, mais, dans l'ensemble, est satisfaisante.

1° ZONE hko (fig. 11).

Critère d'exactitude :

$$R = \frac{\sum \{ |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}| \}}{\sum |F_{\text{obs}}|} = 0,29.$$

Si nous exceptons les facteurs de structure F_{000} et F_{070} calculés un peu trop faibles, mais dont les différences avec les F observés sont dues, vraisemblablement, à des sommations de fonctions trigonométriques dans la région de grande sensibilité, les écarts s'observent principalement dans les plans d'indices élevés F_{780} , F_{810} , par exemple, considérablement affaiblis par le grand angle de diffraction ($\sin \theta = 0,635$ et $0,608$, respectivement).

On pourrait cependant se demander si le désaccord, pour certaines taches, ne serait pas dû à la mobilité des molécules d'eau le long de l'axe c ; dans ce cas, leur contribution serait affaiblie.

Si nous ne tenons pas compte des molécules H_2O dans le calcul des facteurs de structure, R change et devient égal à $0,31$.

Nous voyons que cet argument milite en faveur de positions fixes et vient à l'encontre de notre hypothèse.

2° ZONE okl (fig. 12).

$$R = 0,27.$$

La comparaison des $F_{\text{calculés}}$ et $F_{\text{observés}}$ est satisfaisante pour les plans ool .

Pour le plan 021 :

$$F_{\text{cal}} = 41, \quad F_{\text{obs}} = 16.$$

Cet écart, assez grand, est dû probablement à un effet d'extinction et, partiellement, à une erreur d'absorption.

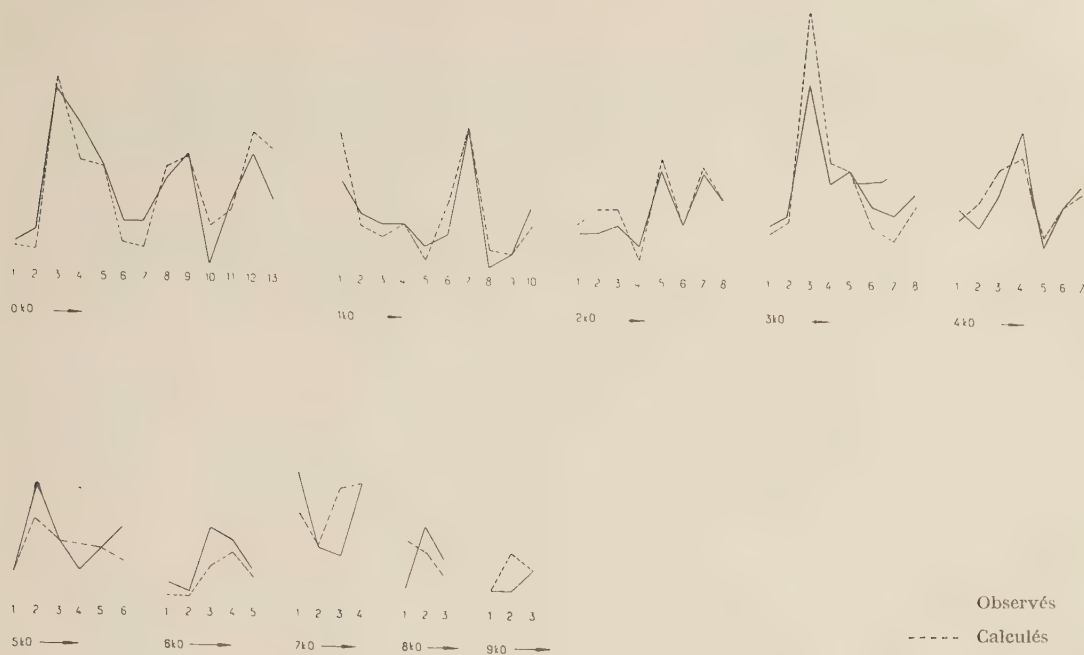


Fig. 11

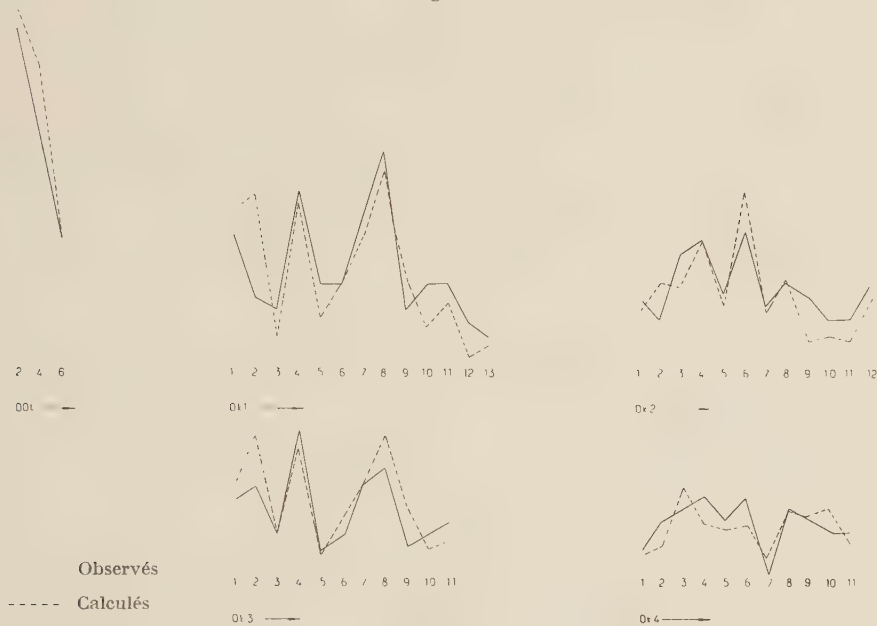


Fig. 12

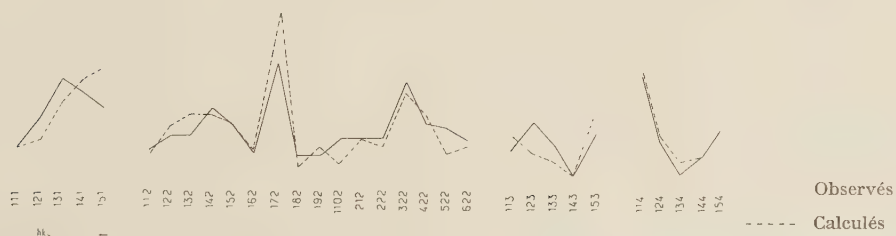


Fig. 13

<i>hkl</i>	F _{obs}	F _{cal}	<i>hkl</i>	F _{obs}	F _{cal}	<i>hkl</i>	F _{obs}	F _{cal}
002	80	85	280	16	16			
004	55	72				810	3	15
006	29	31	310	10	8	820	18	12
			320	13	11	830	10	6
010	5	4	330	44	60			
020	8	3	340	20	25	910	3	3
030	41	44	350	23	23	920	3	12
040	33	24	360	15	10	930	8	8
050	23	23	370	13	7			
060	10	5	380	18	15	011	32	37
070	10	4				021	16	41
080	21	23	410	15	12	031	13	7
090	26	25	420	10	16	041	41	39
0 . 10 . 0	0	10	430	18	24	051	19	11
0 . 11 . 0	15	13	440	33	27	061	19	19
0 . 12 . 0	26	31	450	5	8	071	35	30
0 . 13 . 0	15	27	460	15	15	081	51	46
			470	20	18	091	13	21
110	21	32				0 . 10 . 1	19	9
120	12	10	510	8	8	0 . 11 . 1	19	15
130	10	7	520	28	20	0 . 12 . 1	10	2
140	10	10	530	15	15	0 . 13 . 1	6	5
150	5	2	540	8	14			
160	8	15	550	13	13	012	16	12
170	33	33	560	18	10	022	10	19
180	0	4				032	26	18
190	3	3	610	5	2	042	29	30
1 . 10 . 0	15	10	620	3	2	052	16	14
			630	18	9	062	32	41
210	8	10	640	15	12	072	13	11
220	8	14	650	8	6	082	19	20
230	10	14				092	16	5
240	5	2	710	33	22	0 . 10 . 2	10	6
250	23	26	720	13	14	0 . 11 . 2	10	5
260	10	10	730	11	27	0 . 12 . 2	19	15
270	23	24	740	28	28			

hkl	F_{obs}	F_{cal}	hkl	F_{obs}	F_{cal}	hkl	F_{obs}	F_{cal}
013	19	22	084	16	15	192	7	9
023	22	34	094	13	14	1 . 10 . 2	11	5
033	10	11	0 . 10 . 4	10	16	212	11	11
043	35	31	0 . 11 . 4	10	7	222	11	9
053	6	5				322	25	22
063	10	14	111	7	7	422	15	17
073	22	21	121	14	9	522	14	8
083	26	34	131	24	18	622	11	10
093	7	17	141	21	24			
0 . 10 . 3	10	7	151	17	27	113	9	13
0 . 11 . 3	13	9				123	16	9
			112	7	6	133	11	7
014	6	5	122	11	13	143	3	3
024	13	7	132	11	16	153	14	21
034	16	21	142	18	16			
044	19	12	152	14	14	114	28	29
054	13	11	162	7	8	124	12	13
064	19	12	172	29	40	134	4	7
074	0	4	182	7	4	144	8	8
						154	16	16

En effet, en raison d'un clivage parfait parallèle à (100), il était impossible de tailler des cristaux de forme convenable et j'ai dû me contenter de choisir des clivages de petites dimensions pour diminuer les erreurs d'absorption.

Il peut s'expliquer également par la difficulté de fixer la coordonnée z des ions Ca , CO_3 et des molécules H_2O dont le pouvoir de diffusion, appréciable seulement pour les plans à faible $\sin \theta$ des premières strates, est « masqué » par l'importance des chaînes dans la très grande majorité des autres réflexions.

Comme pour la zone hko , notons quelques écarts affectant principalement les plans d'indices élevés, s'expliquant par la grande valeur de $\sin \theta$.

3° PLANS hkl (fig. 13).

Comparaison des $F_{calculés}$ et $F_{observés}$ satisfaisante :

$$R = 0,23.$$

L'ensemble des plans étudiés nous donne la valeur moyenne $R = 0,26$.

ÉTUDE DE LA CANCRINITE SYNTHÉTIQUE OU HYDROCANCRINITE

A défaut d'échantillons de cancrinite synthétique dont la composition a été donnée page 6, j'ai utilisé une cancrinite synthétique réalisée avec des mélanges excédentaires en soude.

Elle répond à la formule :



la présence de l'ion CO_3 pouvant s'expliquer par l'emploi accidentel de produits quelque peu carbonatés.

Si nous comparons la formule ci-dessus à celle de la cancrinite de Litchfield :



nous voyons que la cancrinite synthétique diffère de la cancrinite naturelle par le changement isomorphique :



Je me suis proposé d'étudier les paramètres de la maille cristalline, le groupe spatial de symétrie.

Nous verrons, au cours de la discussion, que le calcium occupe la moitié des positions imposées par le groupe de symétrie (cf. p. 39).

En faisant l'hypothèse raisonnable que les atomes de sodium prennent la place du calcium et occupent les cavités disponibles, on doit s'attendre à voir ces atomes placés sur les axes ternaires. C'est l'objet de la projection de la densité électronique sur (001) (*fig. 14*).

J'ai effectué pour cela des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg autour des axes principaux c et a (Rayonnement utilisé : $\text{CuK}\alpha$).

Les cristaux employés étaient de l'ordre du 1/20 de millimètre de longueur et de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur avec quelques belles faces m .

Noyés complètement dans le faisceau de rayons X et de forme convenable, l'absorption a été réduite au minimum.

Les diagrammes de cancrinite synthétique révèlent un réseau sensiblement identique au réseau de la cancrinite naturelle.

C'est ainsi que les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg autour des différents axes des deux cancrinites se superposent parfaitement.

La maille élémentaire a conservé les mêmes dimensions; la mesure des paramètres donne, en effet :

$$\begin{array}{ll} a = 12,57, & c \\ c = 5,13, & a = 0,408, \end{array}$$

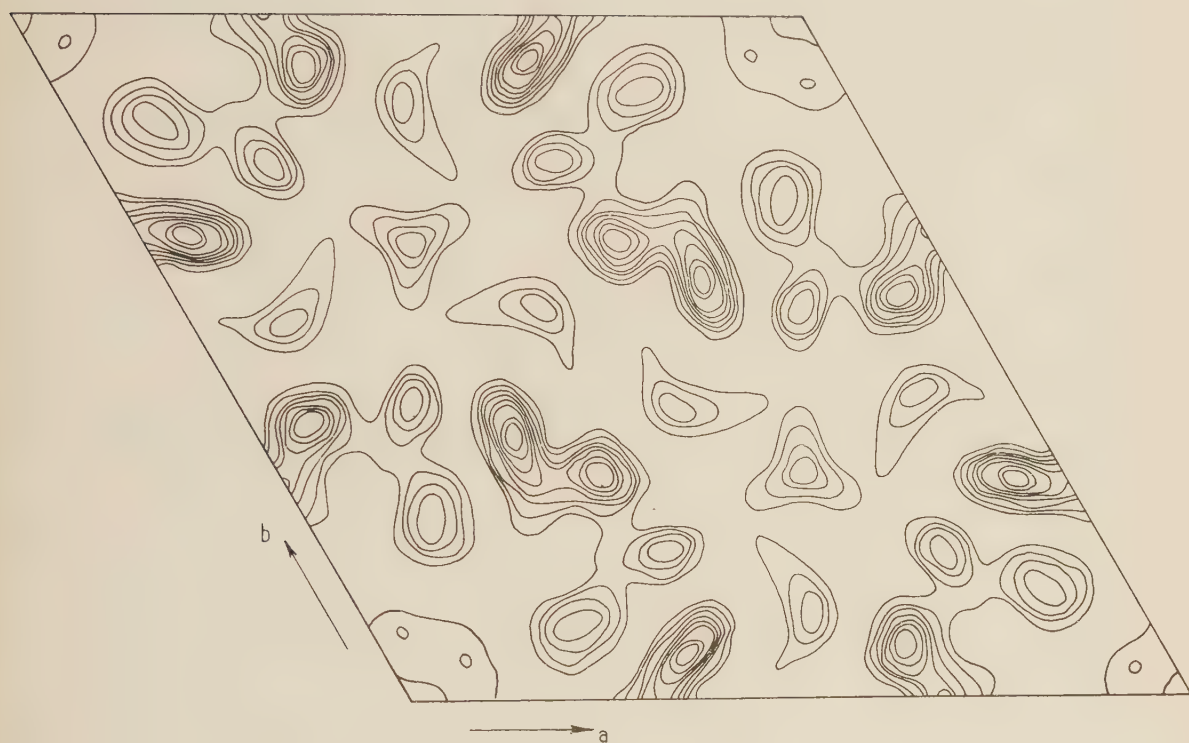


Fig. 14

différant très peu de ceux obtenus pour la cancrinite naturelle (cf. p. 20), le calcium ayant été remplacé par le sodium de rayon ionique très voisin.

Les diagrammes de Weissenberg présentent les mêmes extinctions (ool présent seulement pour $l = 2n$) que pour la cancrinite naturelle, ce qui nous conduit au groupe spatial de symétrie C_{6h}^2 — $C6_h$ déjà obtenu dans l'étude de la cancrinite de Litchfield.

La projection de Fourier sur (001) se présente comme celle de la cancrinite naturelle en ce qui concerne les chaînes de tétraèdres et les atomes de sodium placés dans la grande cavité.

De plus, nous avons un pic sur chacun des axes ternaires : ce sont les deux atomes de sodium remplaçant l'atome de calcium. La position du calcium est ainsi confirmée.

Les oxygènes de l'ion CO_3 apparaissent.

Toutefois, il y a une densité électronique très faiblement négative à l'origine, ce qui semble indiquer l'absence de l'atome de carbone.

Les clichés utilisés, sensiblement moins beaux que ceux de la cancrinite naturelle, avaient un fond continu intense, ce qui m'avait amené à omettre quelques taches faibles.

Devant cette surprise, j'ai ajouté les quelques taches que j'avais omises et la densité électronique à l'origine a pris une valeur positive mettant en évidence l'atome de carbone.

Suivant ROBERTSON (1947), l'omission de ces taches, équivalant à des erreurs accidentelles, se traduit par de petites altérations, appréciables seulement dans les régions de très faible densité.

En fait, cette omission pourrait se traduire par la disparition d'atomes très légers.

J'ai tenu à signaler ce cas qui souligne l'intérêt des faibles taches et la nécessité d'introduire, dans toute série de Fourier, le nombre maximum de termes.

De plus, cette projection ne met pas en évidence les molécules d'eau. Si l'on se rappelle que pour la cancrinite naturelle ces molécules à faible pouvoir de diffusion ($\frac{1}{2}f_0$) n'ont apparu qu'à la troisième sommation, leur absence peut être attribuée à quelques signes erronés dans cette première synthèse.

c) Discussion de la structure

La structure de la cancrinite s'intègre dans le cadre général des zéolites et autre silicates représentés par les outremers et les scapolites.

Nous examinerons successivement la charpente tétraédrique, pièce maîtresse de la structure, forte mais déformable, les clivages qui rompent les forces de liaisons électrostatiques importantes aluminium-oxygène-silicium de cette charpente, les cavités formées par les chaînes de tétraèdres.

Le placement des atomes dans la maille soulève d'intéressants problèmes : distribution statistique de certains ions, la disposition particulière des molécules d'eau en liaison avec les cations, enfin, le problème très important des échanges de bases, la déshydratation de la cancrinite.

Nous terminerons par la discussion des diverses distances trouvées, la coordination des cations, et nous vérifierons que la loi de valence électrostatique est satisfaite.

a) Charpente atomique.

La structure de la cancrinite fait partie des structures étendues indéfiniment dans les trois dimensions que nous retrouvons dans la silice, les feldspaths, les zéolites, les outremers, les wernérites.

Toutes ces structures sont composées de chaînes unité, formées d'un petit nombre de tétraèdres, habituellement quatre, cinq ou six.

Dans les zéolites fibreuses, l'unité fondamentale est la chaîne de cinq tétraèdres $(\text{Si}, \text{Al})_5\text{O}_{10}$ qui se répète à la distance de $6,6 \text{ \AA}$, suivant l'axe c .

Nous trouvons des chaînes de quatre tétraèdres dans les scapolites.

Dans la cancrinite, la charpente comprend douze tétraèdres. L'unité fondamentale est la chaîne de six tétraèdres que nous trouvons également dans la sodalite, le béryl, la chabasie. Ces chaînes peuvent s'unir en partageant leurs sommets, de façon à former une structure hexagonale.

Il existe dans chaque maille deux de ces chaînes entourant les axes ternaires à des niveaux 0 et $\frac{c}{2}$. Les tétraèdres silicium, aluminium alternent, chaque oxygène étant relié à un Si et à un Al.

Cette charpente de tétraèdres est si résistante que le cristal conserve sa forme durant les échanges de bases que j'exposerai plus loin. Elle joue un rôle important dans la détermination de ses propriétés physiques et explique, en particulier, les propriétés de clivage.

Le clivage du cristal, suivant différents plans, est conditionné par les forces de liaison électrostatiques Al-O-Si entre les chaînes, qu'il faut rompre, beaucoup plus importantes que celles qui lient les ions alcalins.

PAULING (1930, *a*) a calculé la densité de ces forces de liaison pour un certain nombre d'aluminosilicates et expliqué le clivage plus ou moins parfait dans certaines directions; il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux qu'il a donnés pour la cancrinite en relation avec l'orientation des chaînes.

Dans la natrolite comme dans la scapolite nous observons une rigidité des chaînes parallèlement à l'axe c , c'est-à-dire parallèlement à leur longueur; les clivages se font parallèlement aux chaînes.

Si nous examinons la structure de la cancrinite nous retrouvons des anneaux parallèles à l'axe c , fortement reliés les uns aux autres; les clivages qui

rompent les liaisons entre les chaînes, sans briser les chaînes elles-mêmes, se font parallèlement aux chaînes le long de (100) et (110).

La cancrinite suit donc la règle commune : la facilité de clivage est en raison inverse de la densité des liaisons Al-O-Si.

Toutes ces structures sont généralement très ouvertes, beaucoup plus que dans les feldspaths; la charpente forme de larges cavités ou tunnels dans lesquels les autres constituants peuvent prendre place. Parallèles à l'axe c dans les

Clivage de la charpente tétraédrique des cristaux

	PLAN	NOMBRE DE LIAISONS	SURFACE	LIAISONS PAR 100 Å ²	CLIVAGE OBSERVÉ
Natrolite...	(110)	4	$c \sqrt{2} ab$	2,34	Parfait.
	(100) (010).	4	bc, ac	3,30	Imparfait.
	(001)	16	ab	4,74	Absent.
Scapolite ..	(110)	4	$c \sqrt{2} ab$	3,01	Bon.
	(100)	4	bc	4,26	Moins bon.
	(001)	8	ab	5,31	Absent.
Dayne Cancrinite .	(100)	2	ac	2,92	Parfait.
	(110)	4	$ac \sqrt{3}$	3,36	Moins parfait ou absent.
	(001)	12	$a^2 \sqrt{3}$	4,22	Moins parfait ou absent.
Sodalite....	(110)	4	$a^2 \sqrt{3}$	3,59	Plus ou moins distinct.
	(111)	6	$a^2 \sqrt{3}$	4,39	Absent.
	(100)	4	a^2	5,09	Absent.

zéolites fibreuses et les scapolites, ces tunnels sont parallèles à la diagonale de la maille cubique et sans communication entre eux dans l'analcime; dans les autres ils sont de la même dimension, mais se recoupent de façon à former une large cavité à l'intérieur de la charpente.

Dans la cancrinite nous trouvons de larges cavités parallèles à l'axe c autour de l'origine en forme de cylindres circulaires d'un diamètre de 6 Å, déduction faite de 3 Å pour les oxygènes de la charpente et d'autres tunnels plus étroits autour des axes ternaires.

Ces cavités contiennent des ions positifs, généralement alcalins ou alcalino-terreux, qui viennent équilibrer l'excès de charge négative des tétraèdres.

Elles contiennent aussi des molécules d'eau, si mobiles dans les zéolites, et ne sont généralement pas toutes occupées; cela contraste avec la charpente similaire des feldspaths où chaque cavité est occupée par un cation.

b) Position des autres atomes.

La formule de la cancrinite étant :



nous voyons, en nous reportant au groupe de symétrie, que les six silicium, six aluminum, vingt-quatre oxygènes constituant les chaînes de tétraèdres doivent être placés en position générale.

Il en est de même des six atomes de sodium qui doivent assurer la liaison entre les différentes chaînes.

Tous ces résultats sont, d'ailleurs, conformes à la projection de Fourier *xoy*; mais cette projection donne également deux pics importants placés sur les axes ternaires, entourés de trois autres de faible densité,

un pic à l'origine, entouré de six autres pics de densité moyenne.

Le nombre des atomes de calcium et la symétrie ternaire de l'ion CO_3 conduisent tout naturellement à les placer, soit sur les axes ternaires, soit à l'origine.

Faisant entrer l'importance des pics en ligne de compte, nous voyons, que seul, l'atome de calcium doit être placé sur l'axe ternaire. Cette hypothèse est, ainsi que nous l'avons déjà vu, confirmée par la projection de Patterson *yo*z qui présente, au niveau $1/2$, deux pics importants de coordonnées $y = 1/3$, $y = 2/3$, et une très faible densité à $y = 0$.

Les trois molécules H_2O sont placées autour de l'atome de Ca. Le groupe-ment CO_3 peut être placé à l'origine où se trouve l'axe sénaire hélicoïdal.

Nous trouvons, dans les scapolites, une disposition analogue où deux grandes cavités de la maille sont occupées par les radicaux SO_4 , Cl ou CO_3 et d'autres espaces, à l'intérieur de la charpente de tétraèdres, par les cations Na^+ , Ca^{++} (PAULING, 1930, a).

La solution adoptée pour la cancrinite nous conduit ainsi à occuper la moitié des positions imposées par le groupe de symétrie, soit :

a) un axe ternaire sur deux pour le Ca,

trois positions autour d'un axe ternaire seulement pour les molécules H_2O ;

b) trois positions sur six pour les atomes d'oxygène de l'ion CO_3 autour de l'origine,

placer un seul atome de carbone à l'origine.

Cette conclusion a été confirmée par l'étude de la cancrinite synthétique ou hydrocancrinite, dans laquelle deux atomes de sodium sont substitués à l'atome de calcium.

Il y a donc une distribution statistique des ions Ca et CO_3 dans la maille, soit que cette distribution dans les positions équivalentes soit une moyenne dans l'espace ou dans le temps, ce qui n'est pas distingué par les rayons X.

Si c'est une moyenne dans l'espace, certaines positions sont toujours vides; une moyenne dans le temps, chaque cavité est occupée de temps à autre.

Une telle solution a été adoptée par TAYLOR (1930) pour l'analcime, où les seize atomes de sodium du motif cristallin occupent seize positions d'un système de vingt-quatre points homologues.

Il semble que dans le cas de la cancrinite, nous puissions reprendre l'explication donnée par cet auteur (1934) pour les atomes de Na, et ceci nous amène à parler de la position des molécules d'eau.

Dans les zéolites, les molécules d'eau sont toujours étroitement associées avec les cations et dans une position qui réfléchisse leur polarité électrique en accord avec la théorie de BERNAL et FOWLER (1933).

La molécule est liée soit à un ou deux cations situés d'un même côté, et l'on peut supposer que les pôles négatifs de la molécule sont opposés à ces cations; de l'autre côté, chaque molécule a comme voisins deux atomes d'oxygène (deux molécules H_2O dans l'analcime) faisant partie de la charpente de tétraèdres et ayant, dans la plupart des cas, en raison de leurs relations avec un Si et un Al, une charge résultante négative, les pôles positifs de la molécule étant reliés directement avec eux.

L'ensemble forme approximativement un tétraèdre régulier.

Quand la molécule est entourée par un seul cation et deux oxygènes, elle est située au centre du triangle formé comme dans la scolécite.

Nous voyons donc que la disposition des molécules d'eau est telle qu'il y ait autour d'elles une distribution caractéristique des charges ioniques. C'est cette disposition des molécules d'eau dans les zéolites que l'on doit retrouver dans l'analcime qui permet d'expliquer, d'après TAYLOR, les positions assignées aux atomes de Na.

De même, l'application de ces principes à la cancrinite nous conduit à attribuer aux molécules d'eau les trois pics entourant l'atome de calcium sur la projection de Fourier *xy*. Chaque molécule d'eau est ainsi située approximativement au centre du triangle formé par l'atome de calcium et deux oxygènes d'une couronne de tétraèdres situés approximativement à 0,9 *c* au-dessous.

C'est cette interaction entre le calcium et les molécules d'eau qui impose à l'ensemble d'être placé dans une même cavité. Dans chaque maille une cavité sur deux autour de l'axe ternaire serait ainsi occupée, Ca et molécules H_2O changeant de cavité de temps à autre dans la même maille.

c) Échange de bases.

Les travaux de TAYLOR (1930-1933, *a*, *b*), de HEY (1932) et WYART (1933) montrent que deux types de remplacements isomorphiques des cations se présentent dans les zéolites.

Le premier est analogue à celui des feldspaths :



le second altère le nombre de cations :



Par exemple, dans la thomsonite :



il est possible de remplacer la moitié des Ca par Na₂, portant ainsi le nombre total des ions positifs à quatre.

Dans les scapolites nous trouvons des remplacements du premier type et les groupes CO₃, SO₄ s'échangent avec Cl.

La cancrinite se prête également aux échanges d'ions : citons les échanges CO₃, SO₄ et les nombreux remplacements isomorphiques calcium-sodium.

En raison des cavités disponibles permettant d'inclure des ions additionnels et de l'analogie des positions des ions (Na, Ca) et du groupe CO₃ avec celles occupées dans les scapolites, il y a tout lieu de penser que ces échanges appartiennent au premier et au deuxième type.

M. J. WYART (1949) a signalé la nature zéolitique des molécules d'eau dans la cancrinite synthétique, caractérisées par leur extrême mobilité et la déshydratation à 800° sans modification du réseau.

d) Distances interatomiques.

Pour les raisons déjà exposées plus haut (cf. p. 14), les projections de densité électronique obtenues ne sont pas suffisamment précises pour qu'on puisse y mesurer directement chaque liaison individuelle; elles permettent, néanmoins, de déterminer des longueurs moyennes de liaison qui sont correctes à 0,05 Å près (cf. p. 15).

Chaque Si est entouré par quatre oxygènes aux sommets d'un tétraèdre presque régulier.

Les quatre distances Si-O ont deux valeurs principales 1,58 Å et 1,60 Å.

Chaque Al est entouré par quatre oxygènes aux sommets d'un tétraèdre déformé, les quatre distances Al-O variant entre 1,62 et 1,85 Å.

En ce qui concerne la distance Si-O, BRAGG (1929) a trouvé pour le diopside des valeurs comprises entre 1,54 et 1,76 Å. WARREN et MODELL (1930) ont trouvé pour l'enstatite des valeurs comprises entre 1,53 et 1,63 Å.

PAULING (1930, b) a trouvé pour la sodalite une distance Si-O = 1,60 Å et une distance Al-O = 1,74 Å.

Les distances O-O varient entre 2,37 et 2,88 Å.

BRAGG (1929) a trouvé pour le diopside des distances O-O oscillant entre 2,39 et 2,76 Å. WARREN et MODELL (1930) ont trouvé pour l'enstatite des valeurs comprises entre 2,52 et 2,65 Å.

TABLEAU
des distances (en Å) des voisins les plus proches

ATOMES	NOMBRE de VOISINS IDENTIQUES	DÉSIGNATION	DISTANCES	OBSERVATIONS
Si	1	O ₁	1,59	
	1	O ₂	1,60	
	1	O ₃	1,60	
	1	O ₄	1,58	
Al	1	O ₁	1,67	Tétraèdre déformé.
	1	O ₂	1,68	
	1	O ₃	1,85	
	1	O ₄	1,62	
O ₁	1	Si	1,59	
	1	Al	1,67	
	2	Na	2,32; 2,68	
	2	O ₂	2,75; 2,37	
	2	O ₃	2,88; 2,58	
	2	O ₄	2,87; 2,68	
O ₂	1	Si	1,60	
	1	Al	1,68	
	2	Na	2,25; 2,73	
	2	O ₃	2,88; 2,75	
	2	O ₄	2,71; 2,65	
	1	O ₅	2,72	
Na	2	O ₁	2,32; 2,68	Octaèdre déformé.
	2	O ₂	2,25; 2,75	
	1	O ₄	2,16	
	1	O ₅	2,37	
Ca	3	O ₃	2,38	
	3	O ₄	2,55	
	3	H ₂ O	3,00	
Groupe C-O₅ = 1,45 CO₃ O₅-Na = 2,37; 2,33 (plan) O₃-O₄ 2,6; 2,4 Distances O₃-H₂O 2,38 O₄-H₂O 2,87				

PAULING (1930, *b*) a trouvé pour la sodalite des valeurs s'échelonnant entre 2,58 et 2,85 Å.

Les atomes de sodium sont placés dans la grande cavité autour de l'origine, entre la chaîne de tétraèdres et le groupement CO_3 entourés par deux oxygènes O_1 , deux oxygènes O_2 , un oxygène O_4 et un oxygène O_5 .

Les distances Na-O varient entre 2,16 et 2,75 Å. SCHIEBOLD et SEUMEL (1931) ont trouvé pour la structure des scapolites des distances variant entre 2,59 et 3,01 Å et PAULING (1930, *b*) a trouvé dans la sodalite une distance Na-O = 2,39 Å.

La distance Na-O = 2,16 Å est un peu courte par rapport aux distances données le plus couramment par les auteurs.

Remarquons, cependant, que DONNAY et BUERGER (1950) ont trouvé dans la structure des tourmalines une distance Na-O = 2,22 Å.

Chaque axe ternaire de la cancrinite passe à travers une petite cavité de la structure formée par des séries d'anneaux de six tétraèdres.

Le calcium est placé sur cet axe.

Il est entouré par six atomes d'oxygène de la charpente de tétraèdres, à des distances variant entre 2,38 et 2,55 Å, et par trois molécules d'eau à la distance de 3 Å.

La coordination du calcium est, de cette façon, égale à 6.

Nous trouvons une disposition analogue dans la scolécite, où le calcium est entouré de quatre oxygènes et trois molécules d'eau à la distance de 2,5 Å, ainsi que dans la thomsonite, où la moitié du calcium est entourée d'une façon similaire tandis que l'autre moitié est placée entre deux oxygènes, deux molécules d'eau à 2,3 Å et quatre oxygènes à 3 Å.

Le groupe CO_3 est plan. La distance C-O = 1,45 Å. S. KÔZU et K. TAKANÉ (cf. p. 10) avaient trouvé une distance C-O = 1,53 Å.

Ces distances sont supérieures à celles trouvées dans la calcite par BRAGG (1914), 1,33 Å et, plus récemment, par ELLIOTT (1937), $1,31 \pm 0,01$ Å. Les deux distances O- H_2O sont 2,38 Å et 2,87 Å.

W. H. TAYLOR (1933) indique une distance O- H_2O = 2,5 Å dans la scolécite et 2,8 Å dans la natrolite.

La distance O- H_2O = 2,38 Å paraît un peu courte et peut s'expliquer par la difficulté de fixer la coordonnée *z* des molécules d'eau (cf. p. 33).

e) Loi de la valence électrostatique.

Les forces de liaison issues de Si^{+4} , Al^{+3} , Ca^{++} , C^{++++} sont respectivement $1, \frac{3}{4}, \frac{1}{3}, \frac{4}{3}; \frac{1}{6}$ pour Na, bien qu'il soit difficile de parler de la valence électrostatique de ce cation dont les distances avec les oxygènes qui l'entourent sont très différentes.

a) Tous les ions oxygènes des tétraèdres sont en contact avec 1 Si^{+4} , 1 Al^{+3} .

De plus :

O₁ et O₂ sont en contact avec 2 Na⁺, ce qui donne pour somme des forces de liaison de chacun de ces oxygènes :

$$\Sigma l = 1 + \frac{3}{4} + \frac{1}{3} = 2 \frac{1}{12},$$

soit sensiblement 2.

Si O₃ et O₄ font partie d'une cavité contenant le Ca :

O₃ est en contact avec l'ion Ca⁺⁺;

O₄ est en contact avec l'ion Ca⁺⁺ et un ion Na⁺, ce qui donne respectivement, pour chacun d'eux :

$$\Sigma l = 2 \frac{1}{12} \quad \text{et} \quad \Sigma l = 2 \frac{3}{12}.$$

Dans le cas contraire :

— pour O₃, $\Sigma l = \frac{7}{4}$;

— pour O₄, $\Sigma l = 1 + \frac{11}{12}$, très sensiblement égal à 2.

b) Chaque oxygène du radical acide CO₃ est en contact avec l'atome de carbone et deux ions Na⁺, d'où $\Sigma l = \frac{5}{3}$.

Nous voyons donc que dans chaque cas la loi de valence est sensiblement satisfaite; toutefois, pour les oxygènes O₃, quand ils sont situés dans une cavité sans calcium, et pour les oxygènes O₆, il existe quelques écarts.

V. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail la maille élémentaire, le motif cristallin, le groupe de symétrie de la cancrinite de Litchfield et de la cancrinite synthétique ont été déterminés.

Les calculs de densité électronique au moyen des sommations de Fourier ont permis une étude complète de la structure.

Dans ces minéraux, la charpente formée par les oxygènes disposés tétraédriquement autour des atomes de silicium et d'aluminium constitue la pièce maîtresse de la structure.

Les autres éléments, cations alcalins ou alcalino-terreux, les molécules d'eau se placent dans les interstices de cette charpente, la faiblesse de leurs liaisons leur confère une mobilité tout à fait caractéristique.

La cancrinite naturelle a une maille hexagonale.

Les paramètres $a = 12,56 \text{ \AA}$, $c = 5,09 \text{ \AA}$ sont très voisins de ceux de la cancrinite synthétique $a = 12,57 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$.

La té tartoédrie énantiomorphe de la cancrinite a été mise en évidence d'une façon certaine par les diagrammes de Weissenberg et les propriétés piézo-électriques de ce minéral.

Son groupe de symétrie définitivement retenu est C_6^2 — C_6 .

L'analyse thermique, tout en confirmant la composition en eau, a montré que les molécules d'eau occupent une position unique dans la maille.

Les calculs de la densité électronique ont fait apparaître des divergences très nettes avec la structure proposée par S. KÔZU et K. TAKANÉ. Appliqués à l'hypothèse de Pauling ils ont situé la cancrinite dans le cadre général des structures connues s'étendant indéfiniment dans les trois dimensions, que nous retrouvons, en particulier, dans de nombreuses zéolites.

Conservant l'idée générale de la charpente atomique proposée par cet auteur, j'ai déterminé la position des atomes des tétraèdres, ainsi que celle des cations, des radicaux acides et des molécules d'eau, et montré qu'il y avait une distribution statistique des ions Ca , CO_3 et des molécules H_2O .

Nous trouvons dans la structure de la cancrinite deux anneaux de six tétraèdres, entourant les axes ternaires reliés entre eux et décalés de $\frac{c}{2}$ en hauteur, qui constituent une charpente forte et assez rigide.

Les clivages faciles de la cancrinite suivant (100), moins nets ou absents suivant (110) et (001), sont en accord avec la densité des liaisons Al-O-Si .

Cette structure très ouverte et que laisse deviner la faible densité du minéral $d = 2,45$ comprend, entourées par les chaînes de tétraèdres, une grande cavité autour de l'origine et deux autres, plus étroites, autour des axes ternaires, toutes parallèles à l'axe c .

C'est dans ces cavités que se placent les cations, sodium et calcium, les molécules d'eau dont les faibles liaisons contrastent avec celles de la charpente.

La position du calcium est confirmée par la projection de la densité électronique sur (001) de la cancrinite synthétique.

La situation des molécules H_2O par rapport au calcium et aux oxygènes des anneaux de tétraèdres obéit à la théorie de Bernal et Fowler; les coordinations du sodium et du calcium égales à 6 sont bien connues.

Cette structure lacunaire, puisqu'il n'y a qu'une cavité sur deux occupées autour de l'axe ternaire par le calcium et les molécules d'eau, doit faciliter les échanges de bases. On connaît, en effet, de nombreux remplacements isomorphiques calcium-sodium.

En résumé, nous avons trouvé dans la cancrinite une charpente forte et ouverte, des cavités nombreuses contenant les cations et facilitant les échanges de bases, des molécules d'eau de nature zéolitique occupant des positions bien déterminées par rapport aux cations, un entourage caractéristique des cations, une obéissance satisfaisante aux lois de la valence électrostatique.

Tous les principes généraux auxquels obéissent les structures des zéolites, sodalites, scapolites se trouvent ainsi confirmés par les résultats obtenus pour la cancrinite.

BIBLIOGRAPHIE

- BEEVERS, C. A. et LIPSON, H. (1936). — *Proc. Phys. Soc.*, **48**, 772.
- BERMAN, H. (1937). — *Am. Min.*, **22**, 342-408.
- BERNAL, J. D. et FOWLER, R. H. (1933). — *J. Chem. Phys.*, **1**-515.
- BOOTH, A. D. (1948). — *Fourier technique in x-ray organic structures analysis*. Cambridge University Press.
- BRAGG, W. L. (1914). — *Proc. Roy. Soc. A*, **89**, 468.
- BRAGG, W. L. (1929). — *Proc. Roy. Soc. A*, **123**, 537.
- BRAGG, W. L. et WEST, J. (1929). — *Z. Krist.*, **69**, 139.
- BRAGG, W. L. et WEST, J. (1930). — *Phil. Mag.*, **10**, 823.
- BRAGG, W. L. et LIPSON, H. (1936). — *Z. Krist.*, **95**, 323.
- BRAUNS, R. et UHLIG, J. (1915). — *N.J.B.*, **BB**, **35**, 304.
- COX, E. G. et SHAW, W. F. B. (1930). — *Proc. Roy. Soc. A*, **127**, 71.
- DANA (1932). — *A textbook of Mineralogy*. John Wiley and Sons, New York.
- DONNAY, G. et BUEGER, M. J. (1950). — *Acta Cryst.*, **3**, 379.
- EITEL (1930). — *Z. Krist.*, **73**, 60.
- ELLIOTT, N. (1937). — *J.A.C.S.*, **59**, 1380.
- FRIEDEL, C. et G. (1891). — *Bull. Soc. Min.*, **14**, 69.
- GOSSNER, B. et MUSSGUG, F. (1930). — *Z. Krist.*, **73**, 52.
- HEY, M. H. et BANNISTER, F. A. (1932). — *Min. Mag.*, **23**, 51 et 243.
- KÔZU, S. et TAKANÉ, K. (1933). — *Proc. Imp. Acad.*, **9**, 56-59, 105-108.
- KÔZU, S., UEDA, J. et TSURUMI, S. (1933). — *Proc. Imp. Acad.*, **9**, 13-16.
- MICHEL-LÉVY et LACROIX (1888). — *C.R. Ac. Sc.*, **106**, 778.
- PAULING, L. (1930, a). — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**, 453.
- PAULING, L. (1930 b). — *Z. Krist.*, **74**, 213.
- PAULING, L. et SCHERMAN, J. (1932). — *Z. Krist.*, **81**, 27.
- PHOENIX, R. et NUFFIELD, E. W. (1949). — *Am. Min.*, **34**, 452-455.
- RIMSKY, A., ELLER, G. V., ROSE, A. J. et GUILHAUMOU, J. (1951). — *Bull. Soc. Min.*, **74**, 197.
- ROBERTSON, J. M. (1943). — *J. Sci. Instr.*, **20**, 175.
- ROBERTSON, J. M. et WHITE, J. G. (1947). — *Proc. Roy. Soc. A*, **190**, 329.
- SCHIEBOLD, E. et SEUMEL, G. (1931). — *Z. Krist.*, **18**-110. *Strukturbericht* (1928-1932), 156.
- STEWART, F. H. (1941). — *Min. Mag.*, **26**, 1-8.
- Tables internationales* (1935). — Berlin, Borntraeger.
- TAYLOR, W. H. (1930). — *Z. Krist.*, **74**, 1.
- TAYLOR, W. H., MECK, C. A. et JACKSON, W. W. (1933, a). — *Z. Krist.*, **84**, 373.
- TAYLOR, W. H. et JACKSON, R. (1933, b). — *Z. Krist.*, **86**, 53.

- TAYLOR, W. H. (1934). — *Proc. Roy. Soc. A*, **145**, 80.
- WARREN, B. E. et MODELL, D. I. (1930). — *Z. Krist.*, **75**, 1.
- WARREN, B. E. et FANKUCHEN, I. (1941). — *Rev. Sci. Instr.*, **12**, 90-91.
- WELLS, A. F. (1937). — *Z. Krist.*, **96**, 451.
- WYART, J. (1933). — *Bull. Soc. Franc. Min.*, **56**, 81.
- WYART, J. (1949). — *C.R. Ac. Sc.*, **229**, 131-133.
- ZAMBONINI, F. (1915). — *Z. Krist.*, **55**, 304.
- ZAMBONINI, F. et FERRARI, A. (1930). — *Atti. R. Acc. Lincei.*, **11**, 782-788.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ÉCHANGE DES CATIONS DANS LES ARGILES

Vu et approuvé :

Paris, le 15 juin 1953.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

pour le Recteur :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

G. DAVY.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE